

N° D'ORDRE :  
648

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

HANS JOCHEN STÖCKER

1<sup>re</sup> THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES  
SOLUTIONS SOLIDES RÉFRACTAIRES A BASE DE  
ZIRCON ET DE LA STABILISATION DE LA ZIR-  
CONE CUBIQUE.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1960 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON ..... *Président.*

HOCART .....  
MICHEL ..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1960

PUBLIÉES AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

N° D'ORDRE :  
648

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

HANS JOCHEN STÖCKER

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES  
SOLUTIONS SOLIDES RÉFRACTAIRES A BASE DE  
ZIRCON ET DE LA STABILISATION DE LA ZIR-  
CONE CUBIQUE.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1960 devant la Commission d'examen.

|                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| MM. CHAUDRON ..... | <i>Président.</i>    |
| HOCART .....       | } <i>Examineurs.</i> |
| MICHEL .....       |                      |

---

PARIS  
MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1960

PUBLIÉES AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... J. PÉRÈS

## PROFESSEURS

|                                 |   |                                             |                                  |   |                                            |
|---------------------------------|---|---------------------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------------------------|
| G. JULIA .....                  | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.   | QUELET .....                     | T | Chimie organique.                          |
| DE BROGLIE .....                | T | Théories physiques.                         | CAGNIARD .....                   | T | Géophysique appliquée                      |
| PRENANT .....                   | T | Anatomie et Histologie comparées.           | CHAMPETIER .....                 | T | Chimie macromolécule.                      |
| PÉRÈS .....                     | T | Mécanique des fluides et applications.      | CUVILLIER .....                  | T | Micropaléontologie.                        |
| BARRABÉ .....                   | T | Géologie structurale et Géologie appliquée. | JUNG .....                       | T | Pétrographie.                              |
| BOURCART .....                  | T | Géographie physique et Géologie dynamique.  | TRAILLAT .....                   | T | Microscopie et diffract. électronique.     |
| PLANTEFOL .....                 | T | Botanique.                                  | WIEMANN .....                    | T | Chimie organique et structurale.           |
| GRASSÉ .....                    | T | Évolution des êtres organisés.              | JACQUINOT .....                  | T | Spectroscopie et physique céleste.         |
| PRÉVOST .....                   | T | Chimie organique.                           | VASSY .....                      | T | Physique de l'atmosphère.                  |
| BOULIGAND .....                 | T | Application de l'analyse à la Géométrie.    | DESTOUCHES .....                 | T | Théories physiques.                        |
| CHAUDRON .....                  | T | Chimie appliquée.                           | PRUVOST .....                    | T | Géologie.                                  |
| WYART .....                     | T | Minéralogie.                                | AMIEL .....                      | T | Chimie générale.                           |
| TEISSIER .....                  | T | Zoologie.                                   | HOGART .....                     | T | Minéralogie.                               |
| MANGENOT .....                  | T | Biologie végétale.                          | J.-P. MATHIEU .....              | T | Physique (Orsay).                          |
| P. AUGER .....                  | T | Physique quantique et Relativité.           | COUTEAUX .....                   | T | Biol. animale (P.C.B.).                    |
| MONNIER .....                   | T | Physiologie générale.                       | MAY .....                        | T | Zoologie (Orsay).                          |
| PIVETEAU .....                  | T | Paléontologie.                              | CHOQUET .....                    | T | Théor. des fonctions et Topologie.         |
| ROCARD .....                    | T | Physique (E.N.S.).                          | FELDMANN .....                   | T | Biol. végétale marine.                     |
| H. CARTAN .....                 | T | Mathématiques (E.N.S.).                     | GUINIER .....                    | T | Physique des Solides.                      |
| LAFFITTE .....                  | T | Chimie générale.                            | JOST .....                       | T | Physiologie comparée.                      |
| FAVARD .....                    | T | Géométrie supérieure.                       | FORTET .....                     | T | Calcul des prob. et physique mathématique. |
| COULOMB .....                   | T | Physique du Globe.                          | SCHWARTZ .....                   | T | Calc. diff. et Intégr.                     |
| M <sup>lle</sup> COUSIN .....   | T | Biol. animale (S.P.C.N.).                   | CHOUARD .....                    | T | Physiologie végétale.                      |
| CHRÉTIEN .....                  | T | Chimie minérale.                            | MALAYARD .....                   | T | Aviation.                                  |
| P. DRACH .....                  | T | Zoologie.                                   | BRELOT .....                     | T | Calcul différentiel.                       |
| KASTLER .....                   | T | Physique (E.N.S.).                          | NORMANT .....                    | T | Synthèse organique.                        |
| EPHROSSI .....                  | T | Génétique.                                  | BÉNARD .....                     | T | Chimie minérale.                           |
| WURMSER .....                   | T | Biologie physico-chimique.                  | BUYAT .....                      | T | Botanique (E.N.S.).                        |
| RIVIÈRE .....                   | T | Géol. (S.P.C.N.) (Orsay).                   | DUGUÉ .....                      | T | Statistiques mathém.                       |
| GAUTHERET .....                 | T | Biol. végétale (P.C.B.).                    | GELOSO .....                     | T | Chimie (S.P.C.N.).                         |
| LUCAS .....                     | T | Recherches physiques.                       | SOULAIRAC .....                  | T | Psychophysiologie.                         |
| A. THOMAS .....                 | T | Biol. cellulaire.                           | ULRICH .....                     | T | Physiologie végétale.                      |
| ARNULF .....                    | T | Optique appliquée.                          | MARÉCHAL .....                   | T | Optique théorique et appliquée.            |
| M. MORAND .....                 | T | Enseignement de Physique.                   | KIRRMANN .....                   | T | Théories chimiques.                        |
| SOLEILLET .....                 | T | Physique (P.C.B.).                          | CHADEFAUD .....                  | T | Botanique.                                 |
| FORTIER .....                   | T | Mécanique expérimentale des fluides.        | M <sup>lle</sup> LE BRETON ..... | T | Physiol. générale.                         |
| DANJON .....                    | T | Astronomie.                                 | SALEM .....                      | T | Mathématiques générales.                   |
| PETIT .....                     | T | Biologie maritime.                          | LELONG .....                     | T | Mathématiques générales.                   |
| QUÉNEY .....                    | T | Météorologie et dynamique atmosphérique.    | DEVILLERS .....                  | T | Anatomie et Histologie comparées.          |
| GALLIEN .....                   | T | Embryologie.                                | EHRESMANN .....                  | T | Topologie algébrique.                      |
| EICHORN .....                   | T | Biol. végétale (S.P.C.N.).                  | FRANÇON .....                    | T | Physique (S.P.C.N.).                       |
| DE CUGNAC .....                 | T | Biol. végétale (S.P.C.N.).                  | GLANGEAUD .....                  | T | Géogr. physique et Géologie dynamique.     |
| M <sup>lle</sup> CAUCHOIS ..... | T | Chimie physique.                            | GODEMENT .....                   | T | Mathématiques (M.G.P.).                    |
| THELLIER .....                  | T | Physique du Globe.                          | PISOT .....                      | T | Techniques mathém. de la Physique.         |
| L'HÉRITIER .....                | T | Génétique.                                  | E. ROCH .....                    | T | Géologie.                                  |
| GRIVET .....                    | T | Radioélectricité.                           | SCHATZMANN .....                 | T | Astrophysique.                             |
| PONCIN .....                    | T | Mécanique générale.                         | TERMIER .....                    | T | Paléontologie stratigraphique.             |
| DUBREIL .....                   | T | Arithmétique et théorie des nombres.        | ZAMANSKY .....                   | T | Mathématiques générales.                   |
|                                 |   |                                             | LENNUIER .....                   | T | Physique (M.G.P.).                         |
|                                 |   |                                             | RIZET .....                      | T | Génétique.                                 |



## PROFESSEURS (*suite*)

|                               |   |                                              |                                |                                                                                   |
|-------------------------------|---|----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| ROUTHIER .....                | T | Géologie appliquée.                          | BERTHELOT .....                | Physique nucléaire et Radioactivité.                                              |
| M <sup>me</sup> TONNELAT .... | T | Relativité.                                  | BRIGARD .....                  | Météorologie et Physique de l'atmosphère.                                         |
| DIXMIER .....                 | T | Mathématiques (M.P.C.).                      | M <sup>me</sup> ALBE-FESSARD.  | Psychophysiol.                                                                    |
| SOUCHAY .....                 | T | Chimie générale.                             | FRIEDEL .....                  | Physique des Solides.                                                             |
| AIGRAIN .....                 | T | Electrotechn. générale.                      | M. JULIA .....                 | Etude des molécules organiques complexes.                                         |
| BRUSSET .....                 |   | Chimie minérale.                             | LENDER .....                   | Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).                                                 |
| M. LÉVY .....                 | T | Physique théorique des hautes énergies.      | MAGAT .....                    | Physico-chim. des rayonnements.                                                   |
| M <sup>me</sup> CHAIX .....   |   | Chimie biologique.                           | M <sup>lle</sup> QUINTIN ..... | T Electrochimie.                                                                  |
| M <sup>me</sup> HUREL-PY .... |   | Biol. vég. (P.C.B.).                         | MONOD .....                    | T Chimie du métabolisme.                                                          |
| PLAUX .....                   |   | Chimie (M.P.C.).                             | BENOIT .....                   | T Physiologie animale.                                                            |
| BRUN .....                    | T | Mécanique expér. des Fluides.                | DE POSSEL .....                | T Analyse numérique.                                                              |
| LEDERER .....                 | T | Chimie biologique.                           | CHARLOT .....                  | T Chimie analytique.                                                              |
| M <sup>me</sup> DUBREIL ....  | T | Mathématiques.                               | HAÛSSINSKY .....               | T Radiochimie.                                                                    |
| M <sup>me</sup> LELONG .....  | T | Mathém. (E.N.S.).                            | LEMÉE .....                    | T Physiologie (B.M.P.V.)                                                          |
| BELLAIR .....                 | T | Géologie (S.P.C.N.).                         | GUÉRIN .....                   | T Chimie (M.P.C.).                                                                |
| COTTE .....                   | T | Physique (Orsay).                            | M. CHATELET .....              | Chimie (S.P.C.N.).                                                                |
| J. E. DUBOIS ....             | T | Chimie organique.                            | JEAN .....                     | Chimie nucléaire et radioactivité.                                                |
| LAMOTTE .....                 |   | Zoologie (E.N.S.).                           | MATTLER .....                  | Physique (S.P.C.N.).                                                              |
| André MICHEL ....             | T | Chimie (S.P.C.N.).                           | Louis MICHEL ....              | Physique théorique des hautes énergies.                                           |
| OLMER .....                   | T | Energétique générale.                        | RUMPF .....                    | Chimie (P.C.B.).                                                                  |
| ROUAULT .....                 | T | Physique générale.                           | BERGERARD .....                | Zoologie (Orsay).                                                                 |
| GAUTHIER .....                | T | Mécanique appliquée.                         | BERTEIN .....                  | Electronique.                                                                     |
| BARCHEWITZ .....              | T | Chimie physique.                             | BOUSSIÈRES .....               | Chimie des Radioéléments.                                                         |
| BROSSEL .....                 | T | Physique atomique.                           | M <sup>me</sup> COUTURE ....   | Physique (P.C.B.).                                                                |
| BUSER .....                   |   | Physiologie comparée.                        | ELLENBERGER ....               | Géologie structurale et Géologie appliquée.                                       |
| CAMUS .....                   |   | Physiol. vég. (3 <sup>e</sup> cycle).        | FRANC .....                    | Biologie animale.                                                                 |
| CASTAING .....                |   | Physique générale.                           | SCHNELL .....                  | Botanique tropicale.                                                              |
| CURIEN .....                  |   | Minéralogie et Cristallographie.             | STOLKOWSKI .....               | Physiologie générale.                                                             |
| MOYSE .....                   | T | Physiol. vég. (Orsay).                       | ACHER .....                    | Chimie biolog. (Orsay).                                                           |
| PANNETIER .....               |   | Chimie (S.P.C.N.).                           | BAUDOIN .....                  | Biologie animale (P.C.B.).                                                        |
| POSSOMPES .....               | T | Zoologie.                                    | BEAUMONT .....                 | Biol. animale (S.P.C.N.).                                                         |
| PULLMANN .....                |   | Chimie théorique.                            | BLAMONT .....                  | Géophysique Ionosphère.                                                           |
| TEILLAC .....                 |   | Physique nucléaire et Radioactivité.         | BOURREAU .....                 | Biol. végétale (S.P.C.N.) (Orsay).                                                |
| TONNELAT .....                |   | Biol. physico-chimique.                      | D. CURIE .....                 | Physique (M.G.P.).                                                                |
| VILLE .....                   | T | Econométrie.                                 | DURAND-DELGA ...               | Géologie.                                                                         |
| WILLEMART .....               |   | Chimie (P.C.B.).                             | FRÉON .....                    | Chimie (P.C.B.).                                                                  |
| Dodé .....                    | T | Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).                   | HELLER .....                   | Physiologie végétale.                                                             |
| FREYMAN .....                 | T | Physique générale.                           | TORTRAT .....                  | Calcul des probabilités.                                                          |
| GUINOCHET .....               | T | Biol. vég. (Orsay).                          | CAILLEUX .....                 | Géologie (S.P.C.N.).                                                              |
| ROLLET .....                  | T | Chimie (P.C.B.).                             | MAGNAN .....                   | Physique (M.P.C.).                                                                |
| M <sup>lle</sup> JOSIEN ..... | T | Chimie (P.C.B.).                             | DAUDEL .....                   | Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire. |
| CHEVALLEY .....               | T | Géométrie algébrique et théorie des groupes. | M <sup>lle</sup> FOURCROY .... | Biol. végétale (S.P.C.N.).                                                        |
| ARNOULT .....                 | T | Electronique.                                |                                |                                                                                   |
| CHAPELLE .....                | T | Physique (M.P.C.) (Orsay)                    |                                |                                                                                   |
| DELANGE .....                 | T | Mathématiques (Orsay).                       |                                |                                                                                   |
| DENY .....                    | T | Mathématiques (M.G.P.).                      |                                |                                                                                   |
| GERMAIN .....                 | T | Mécanique théorique des fluides.             |                                |                                                                                   |
| G. LUCAS .....                | T | Géologie.                                    |                                |                                                                                   |
| ALLARD .....                  |   | Chimie physique.                             |                                |                                                                                   |

Secrétaire Général ..... C. MONIER



Nous prions M. Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et la bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous accorder pendant notre séjour au Laboratoire de Vitry.

Nous exprimons notre reconnaissance à la Direction du Commissariat à l'Énergie Atomique qui nous a assuré son appui matériel pendant toute la durée de notre travail.

Au cours des trois années consacrées à la préparation de cette thèse, nous avons étroitement et amicalement collaboré avec M. Robert Colongues, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, Chef de Service au Laboratoire de Vitry ; nous tenons à le remercier tout particulièrement.

Enfin, nous remercions également Mme Monique Perez y Jorba et tous nos camarades du Laboratoire de Vitry pour l'aide qu'ils n'ont cessé de nous apporter dans un parfait esprit d'équipe.



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS SOLIDES RÉFRACTAIRES A BASE DE ZIRCONÉ ET DE LA STABILISATION DE LA ZIRCONÉ CUBIQUE (\*)

Par H. J. STÖCKER

## INTRODUCTION

Les études consacrées aux matériaux réfractaires ont pris, au cours des dernières années, un développement considérable. D'une part, l'importance croissante de la préparation de métaux de haute pureté a conduit les métallurgistes à rechercher des matériaux réfractaires très purs et doués d'une grande inertie chimique. D'autre part, le développement de nouvelles métallurgies telles que celles du titane a nécessité la mise au point de matériaux susceptibles de résister à température élevée à l'attaque chimique de ces métaux souvent très réactifs. Enfin, dans le développement de l'énergie atomique, les réfractaires jouent un rôle primordial : ils peuvent être employés comme combustibles, comme matériaux de gainage, comme modérateurs. Ces multiples applications ont nécessité l'utilisation de matériaux doués de nouvelles propriétés physiques et chimiques.

Les composés à base de silice constituent encore, du point de vue tonnage, les matériaux réfractaires les plus importants. Mais leur utilisation est limitée au domaine des températures moyennes et leur résistance chimique en milieu réducteur est relativement faible. Dans les expériences nécessitant la réalisation de températures plus élevées,

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 14 juin 1960 devant la Commission d'examen.

on utilise comme réfractaires d'autres oxydes : l'alumine, la chaux, la glucine, la magnésie, la thorine, la zircon. Parmi ces oxydes, la zircon joue un rôle particulièrement important. Elle présente, comme matériau réfractaire de grands avantages :

1° Sa température de fusion est très élevée (2 680°), supérieure à celle de tous les autres oxydes, sauf la thorine et la magnésie.

2° Sa résistance à l'action réductrice des gaz et de nombreux éléments est excellente, très supérieure à celle de la magnésie par exemple.

3° Elle résiste également très bien à l'action des produits basiques, acides et de nombreux sels.

4° Son prix de revient est relativement faible, très inférieur à celui de la glucine ou de la thorine.

Mais la zircon pure ne peut être utilisée comme réfractaire par suite de sa transformation allotropique qui s'accompagne d'une importante anomalie dilatométrique et provoque la détérioration rapide des matériaux de zircon au cours des traitements thermiques. Il est donc nécessaire de stabiliser l'une des variétés allotropiques. Le problème de la stabilisation de la zircon présente un très grand intérêt non seulement du point de vue pratique mais également du point de vue théorique. En effet, le mécanisme de cette stabilisation et la nature des « zircons stabilisés » sont encore fort mal connus. C'est ce problème que nous avons essayé de résoudre en utilisant différentes méthodes de la chimie physique et de la métallographie, en particulier, les diagrammes de rayons X.

Il était tout d'abord nécessaire de disposer d'une méthode rigoureuse de préparation des composés réfractaires à base de zircon. Le domaine d'application de cette méthode devait être suffisamment étendu afin que tous nos échantillons puissent être obtenus dans les mêmes conditions de préparation et de traitement thermique. La méthode de coprécipitation à l'état amorphe s'est avérée extrêmement féconde : elle nous a permis d'obtenir dans des conditions parfaitement reproductibles de nombreuses solutions solides et des composés dont la préparation à partir des oxydes cristallisés était très délicate, sinon impossible.

Nous avons pu ainsi étudier les modifications de structure de la zircon provoquées par la dissolution de petites quantités d'oxydes étrangers. L'addition à la zircon de certains oxydes de métaux bivalents ou trivalents entraîne une évolution de la maille quadratique de la zircon pure vers une maille cubique. Pour une teneur suffisante en oxyde d'addition, on obtient donc alors une solution solide cubique stable dans un certain domaine de température.

L'étude de son domaine d'homogénéité et de la structure des produits de sa décomposition nous a montré que cette phase pouvait être considérée comme une solution solide à point eutectoïde. Si la tempé-

rature eutectoïde est suffisamment basse, la solution solide présente une certaine stabilité au cours des différents traitements thermiques : c'est une zircone stabilisée. Ainsi les « zircones stabilisées » nous apparaissent comme un cas particulier très important des nombreuses solutions solides cubiques formées par la zircone avec des oxydes de métaux bivalents ou trivalents.

Ces expériences nous ont permis de préciser le mécanisme de la stabilisation de la zircone et la nature des zircones stabilisées. Nous avons pu en déduire des règles simples qui permettent de prévoir le pouvoir stabilisant vis-à-vis de la zircone d'un oxyde donné.

Enfin, notre travail a été complété par une étude des composés qui apparaissent dans les systèmes formés par la zircone avec les oxydes de métaux tétravalents.

Notre exposé sera divisé en cinq parties :

I. — Méthodes de préparation et d'étude des composés réfractaires à base de zircone.

II. — Influence de la dissolution d'oxydes étrangers sur la structure de la zircone quadratique.

III. — Étude des solutions solides cubiques de la zircone.

IV. — La stabilisation de la zircone cubique.

V. — Étude de quelques systèmes formés par la zircone avec des oxydes de métaux tétravalents.

## CHAPITRE PREMIER

### Méthodes de préparation et d'étude des composés réfractaires à base de zircone.

Les réactions à l'état solide entre oxydes réfractaires sont souvent difficiles par suite de la faible réactivité même à haute température des oxydes cristallisés. Ainsi, les réactions entre la zircone et d'autres oxydes réfractaires ne peuvent être effectuées que par chauffage prolongé à des températures supérieures à 1 300°. On a parfois tenté d'éviter les difficultés du chauffage à haute température en utilisant comme produit de départ des sels qui se décomposent au cours du chauffage en donnant naissance à des oxydes doués d'une réactivité supérieure. L'emploi de cette méthode n'a cependant pas permis d'abaisser au-dessous de 1 200° la température de formation des composés et des solutions solides réfractaires à base de zircone (1).

Dans notre travail nous avons utilisé pour la préparation de ces solutions solides et de ces composés la méthode de coprécipitation à l'état amorphe (2) (3). Nous décrirons tout d'abord le mode opératoire puis nous exposerons les principaux avantages de cette méthode de préparation.

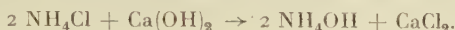
#### A. Description de la méthode de coprécipitation à l'état amorphe.

— Les oxydes hydratés ou les hydroxydes sont précipités par l'ammoniaque ou par la soude à partir d'une solution aqueuse des sels des deux composants. Les sels généralement utilisés sont l'oxychlorure de zirconium  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  Merck et le chlorure ou le nitrate du métal d'addition. Nous avons évité l'emploi des sulfates : en effet, le sulfate d'ammonium qui se forme au cours de la coprécipitation peut être adsorbé par le précipité. Sa température de volatilisation étant plus élevée que celle du nitrate ou du chlorure, on peut dans certains cas observer une attaque des oxydes précipités et la régénération du sulfate de départ au cours du séchage.

Pour réaliser la coprécipitation dans de bonnes conditions, il est indispensable d'ajouter rapidement à la solution la quantité d'ammoniaque ou de soude nécessaire afin d'éviter la précipitation successive des deux oxydes. On peut aussi verser la solution saline dans un excès de base. Dans le cas où l'hydroxyde du métal d'addition n'est pas soluble dans l'ammoniaque, il est toujours préférable d'utiliser cette base pour la précipitation, car les sels d'ammonium adsorbés peuvent facilement être éliminés par volatilisation. Dans la plupart de nos expériences, la précipitation est effectuée à la température ordinaire.

Certains hydroxydes sont plus ou moins solubles dans les solutions de sels d'ammonium par exemple  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou même dans l'ammoniaque ou dans la soude ( $\text{MoO}_3$ ). Nos expériences nous ont cependant montré que lorsque la solubilité de l'hydroxyde n'est pas trop élevée, il est possible de réaliser une précipitation quantitative en mettant à profit le pouvoir adsorbant du précipité de zircone hydratée. On doit alors utiliser des solutions concentrées et éviter le lavage du précipité. Mais le meilleur mode opératoire dans ce cas consiste à précipiter les hydroxydes en milieu non aqueux, par exemple en milieu alcoolique. En effet, l'oxychlorure de zirconium et le chlorure de magnésium sont solubles dans l'alcool. On peut alors effectuer la précipitation par l'ammoniaque sans craindre la redissolution du précipité. Après filtration ou centrifugation, nous avons vérifié dans toutes nos expériences l'absence totale dans le filtrat des ions des métaux d'addition. Le lavage du précipité est impossible lorsque la solubilité dans l'eau de l'hydroxyde du métal d'addition est trop élevée comme c'est le cas pour la chaux. Le chlo-

rure d'ammonium inévitablement adsorbé par le précipité peut alors réagir sur la chaux au cours du traitement thermique suivant la réaction :



Dans ce cas nous effectuons la précipitation par une solution ammoniacale de carbonate ou d'oxalate d'ammonium. On obtient ainsi un mélange de zircone hydratée et d'oxalate ou de carbonate de calcium qui peut être lavé à l'eau.

Dans certains cas la précipitation de l'hydroxyde correspondant à la valence désirée du métal peut être difficile ou impossible. Il est alors intéressant d'effectuer la précipitation d'un hydroxyde correspondant à un état de valence supérieur ou inférieur. La réduction ou l'oxydation du précipité amorphe est généralement très facile. Ainsi pour précipiter l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , il est commode d'utiliser une solution de chlorure de titane trivalent  $(\text{TiCl}_3)_3$  l'ion  $\text{Ti}^{+++}$  s'oxyde rapidement au cours de la précipitation à l'état d'ion tétravalent  $\text{Ti}^{++++}$ . Au contraire, le manganèse est précipité à l'état trivalent ou tétravalent et il est facilement réduit à l'état bivalent en effectuant la cristallisation du coprecipité par chauffage dans l'hydrogène.

La méthode de coprecipitation doit donc être modifiée suivant la nature de l'oxyde ajouté à la zircone et celle des produits de départ.

Le précipité obtenu est un gel volumineux qui est lavé, filtré ou centrifugé et séché à  $110^\circ$  dans l'air ou sous vide pendant plusieurs jours. Le séchage provoque une réduction importante de volume (environ 50 fois). Le gel séché est souvent translucide et l'examen aux rayons X montre qu'il est amorphe.

Suivant la nature de l'oxyde d'addition, la cristallisation commence à des températures variant entre  $400^\circ$  et  $800^\circ$ . Dans la plupart de nos expériences, la cristallisation est effectuée par un chauffage de 2 à 5 minutes à  $750^\circ$  dans l'air, dans l'hydrogène ou dans l'argon. Cette température a été choisie pour éviter la décomposition des phases métastables à base de zircone qui commence souvent vers  $800^\circ$ .

Les échantillons destinés à l'étude aux rayons X sont broyés avant le traitement thermique afin d'éviter toute transformation du réseau cristallin par broyage. On sait, en effet, qu'une telle transformation se produit pour la zircone quadratique.

La cristallisation commence en un point de l'échantillon et se propage en quelques secondes en provoquant parfois un échauffement visible. L'échantillon translucide devient alors opaque.

### B. Principaux avantages de la méthode de coprecipitation. —

La méthode de coprecipitation présente deux avantages notables :

1<sup>o</sup> Elle permet de préparer des phases métastables à la température ordinaire par chauffage du précipité amorphe à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation (application de la règle d'Ostwald). Au cours de notre travail nous avons souvent utilisé cette propriété et nous avons pu préparer ainsi des composés nouveaux (4). D'autre part, comme nous le verrons, il est possible d'obtenir ainsi d'importants renseignements sur les phases de haute température d'un système d'oxydes.

2<sup>o</sup> Elle permet d'accroître considérablement la vitesse de formation des composés ou des solutions solides. Cet accroissement de la vitesse de réaction doit être attribué d'une part à l'état d'extrême dispersion des oxydes dans le coprecipité, d'autre part à la grande réactivité des corps à l'état amorphe.

Nous avons mis en évidence cet accroissement de la vitesse de réaction en étudiant la formation du composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  du système zircone-rutile (2). La réaction à l'état solide à partir d'un mélange équimoléculaire de zircone fondue et de rutile très finement pulvérisés est extrêmement lente. Après 35 heures de chauffage à  $1300^\circ$ , le diagramme de Debye-Scherrer du produit obtenu présente les interférences du composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ , mais également celles de la zircone et du rutile (fig. 1 *a*). Au contraire, la réaction entre les oxydes coprecipités à l'état amorphe est extrêmement rapide. Après une minute de chauffage à  $750^\circ$ , le diagramme de Debye-Scherrer ne présente que les interférences du composé orthorhombique  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  (fig. 1 *b*). Après 10 minutes de chauffage à  $1250^\circ$ , les raies du diagramme sont d'une grande finesse, ce qui indique l'existence d'un très bon état de cristallisation (fig. 1 *c*).

La vitesse de réaction dépend surtout de la réactivité et de l'état de cristallisation de l'oxyde d'addition à la température de cristallisation de la zircone. C'est ainsi qu'il n'est pas possible d'accroître notablement par notre méthode la vitesse de formation du zircon  $\text{ZrSiO}_4$  : la réactivité de la silice à  $750^\circ$  est trop faible. De même, la vitesse de réaction est relativement faible lorsque les températures de cristallisation des deux oxydes sont trop différentes : par exemple, la zircone et la chaux en proportion équimoléculaire réagissent lentement à  $750^\circ$  pour former le zirconate  $\text{CaZrO}_3$ . Au contraire, lorsque les conditions de cristallisation des deux oxydes amorphes sont voisines et lorsque la cristallisation est fortement exothermique, les vitesses de réaction sont extrêmement élevées : la formation des composés  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  des systèmes zircone-rutile et zircone-cassitérite s'effectue par chauffage d'une minute seulement à  $750^\circ$  (2) (4).

La méthode de coprecipitation semble donc posséder un vaste domaine d'application et peut être employée pour de nombreuses études sur les systèmes d'oxydes réfractaires. Elle permet d'éviter les broyages répétés des oxydes cristallisés et de diminuer notablement les températures

et les durées de chauffage. Elle s'avère une méthode très rapide pour la préparation de séries d'échantillons : il suffit de disposer de solutions molaires des sels considérés dont on mélange des volumes convenables pour préparer la solution à précipiter.

**C. Principales méthodes d'étude.** — Le chauffage des échantillons à des températures comprises entre 1 300° et 1 450° a été effectué dans un four à éléments de chauffage en siliciure de molybdène (superkanthal). Pour les chauffages à des températures comprises entre 1 500° et 2 000°, nous avons utilisé un four à gaz (Degussa-Lilliput). Notre principale méthode cristallographique a été la méthode de Debye-Scherrer en rayonnement rigoureusement monochromatique (méthode Guinier) qui permet d'obtenir une très bonne résolution aux faibles angles de diffraction. Le rayonnement utilisé est celui du cobalt  $\text{CoK}_\alpha$  ( $\lambda\text{K}_\alpha = 1,7853 \text{ kX}$ ). Nous avons employé comme étalon le chlorure de sodium ( $a = 5,628 \text{ kX}$ ). Pour certaines déterminations très précises, nous avons utilisé le diffractomètre à compteur de Geiger-Müller de la Compagnie Générale de Radiologie fonctionnant en rayonnement rigoureusement monochromatique.

Les essais dilatométriques ont été effectués sur un dilatomètre Chevenard à enregistrement mécanique ou optique.

*Annexe.* — Les résultats obtenus par la méthode de coprécipitation nous ont incité à envisager d'autres modes de préparation de composés métastables à partir de l'état amorphe (3). Nous avons obtenu des couches d'oxydes réfractaires amorphes par évaporation sous vide ( $7 \cdot 10^{-6} \text{ mm de Hg}$ ).

1° Le rutile  $\text{TiO}_2$  peut être évaporé par chauffage sous vide dans une nacelle de tungstène. Le film amorphe recueilli sur une plaque de verre cristallise par chauffage à 500° dans l'air. Le produit obtenu a la structure de l'anatase.

2° La zircone peut être évaporée par chauffage sous vide dans une nacelle de tungstène ou de tantale. Le film amorphe obtenu cristallise par chauffage de 10 minutes à 700° et on obtient ainsi la forme quadratique de la zircone métastable à la température ordinaire.

## CHAPITRE II

### Influence de la dissolution d'oxydes étrangers sur la structure de la zircone quadratique.

La possibilité de préparer par la méthode de précipitation à l'état amorphe des phases métastables à la température ordinaire se révèle particulièrement intéressante pour l'étude des formes de haute tempé-

rature de la zirconne. La zirconne présente, en effet, plusieurs variétés allotropiques : une variété de basse température monoclinique et une forme quadratique de haute température. L'existence d'une variété cubique <sup>5</sup> de la zirconne pure est fortement contestée <sup>6</sup>. Il est impossible de conserver par trempe à la température ordinaire la forme de haute température (7).

Nous avons préparé la zirconne quadratique par la méthode de précipitation à l'état amorphe et nous avons étudié les modifications de la structure provoquées par la dissolution de faibles quantités d'oxydes étrangers (8) (9). Nos expériences nous ont montré que, suivant la nature de l'oxyde d'addition, la maille cristalline de la zirconne quadratique pouvait évoluer soit vers une maille cubique, soit au contraire, vers une maille plus déformée.

Nous décrirons, tout d'abord, les différentes structures de la zirconne pure et nous préciserons leurs paramètres cristallins. Nous étudierons ensuite l'évolution de la structure de la zirconne quadratique provoquée par la dissolution d'oxydes étrangers.

**A. Différentes structures de la zirconne pure.** *a Méthodes de préparation.* — Deux variétés allotropiques de la zirconne pure sont connues avec certitude :

1° La forme monoclinique stable de la température ordinaire à 1 100° environ. Sa structure est du type fluorine fortement déformé (10).

2° La forme quadratique stable au-dessus de 1 100°. Sa structure est aussi du type fluorine légèrement déformé (6).

La transformation monoclinique  $\rightarrow$  quadratique s'accompagne d'une contraction. La forme quadratique ne peut être conservée par trempe à la température ordinaire quelle que soit la vitesse de refroidissement : elle se transforme toujours en donnant la variété monoclinique. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible conductibilité thermique de la zirconne qui rend impossible une trempe efficace. On obtient la forme quadratique à l'état métastable par décomposition à des températures inférieures à 600° de certains composés comme l'oxychlorure de zirconium  $Zr(OCl_2, 8 H_2O)$  (6).

De même, la forme quadratique peut être préparée par cristallisation de l'oxyde amorphe vers 650° (11).

Elle est très instable et se transforme en zirconne monoclinique par broyage, par chauffage au-dessus de 800°, ou même spontanément à la température ambiante au bout de quelques mois.

La variété cubique pourrait être obtenue à l'état métastable, à basse température, par deux méthodes :

L'oxydation anodique du zirconium (12) : on obtient ainsi à la surface du métal un film extrêmement mince de zirconne cubique.

— Le bombardement de la zirconne monoclinique par des neutrons

rapides (13). Il faut signaler que l'on a trouvé dans la nature des zircons légers métamictisés,  $\text{ZrSiO}_4$  (14), qui contiennent de la silice amorphe et de la zirconne cubique. Dans ce cas l'existence de la zirconne cubique est probablement due à l'irradiation par des produits radioactifs.

D'après certains auteurs, une quatrième forme rhomboédrique pourrait être obtenue par chauffage prolongé de la zirconne à  $1\,900^\circ$  (15), mais l'existence de cette forme n'a jamais été confirmée.

*b) Détermination des paramètres cristallins.* — Nous avons mesuré les paramètres cristallins des formes monoclinique et quadratique de la zirconne pure. Les paramètres de la forme monoclinique obtenue par chauffage à  $1\,300^\circ$  de l'oxychlorure  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sont  $a = 5,137\text{ kX}$ ;  $b = 5,200\text{ kX}$ ;  $c = 5,304\text{ kX}$ ;  $\beta = 80^\circ 48'$ .

Ces valeurs sont assez différentes des valeurs trouvées dans la littérature (en kX) :

| $a$               | $b$               | $c$               | $\beta$                                    |
|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------------|
| 5,14              | 5,20              | 5,30              | $80^\circ 48'$ d'après nos expériences (4) |
| 5,17 <sub>4</sub> | 5,26 <sub>6</sub> | 5,30              | $80^\circ 48'$ (6)                         |
| 5,21              | 5,26              | 5,37 <sub>5</sub> | $80^\circ 32'$ (10) (15)                   |
| 5,16              | 5,25              | 5,29              | $80^\circ 10'$ (16)                        |

Il convient de signaler que ces différentes mesures avaient été effectuées avec des produits assez impurs.

Nos résultats sont confirmés par un travail récent de Fischer et Hoffmann (17) qui ont trouvé des valeurs des paramètres cristallins identiques aux nôtres.

La cristallisation par chauffage de 2 minutes à  $650^\circ$  de la zirconne amorphe précipitée nous a donné la zirconne quadratique métastable. Ses paramètres sont :

$$a = b = 5,075 \pm 0,005\text{ kX}; c = 5,156 \pm 0,005\text{ kX};$$

$\frac{c}{a} = 1,016$ , valeurs en bon accord avec les valeurs déterminées par d'autres auteurs (6).

Nous adopterons la valeur de la température de transformation déterminée pour nos produits :  $1\,100^\circ$ , au cours du chauffage et  $970^\circ$  au cours du refroidissement, mais il faut se garder d'attribuer à ces chiffres une valeur absolue car la température de transformation de la zirconne dépend beaucoup de la pureté et du mode de préparation de l'échantillon (1).

**B. Modifications de la structure de la zirconne quadratique provoquées par la dissolution de faibles quantités d'oxydes étrangers.**

— La zirconne pure cristallisée à partir de l'état amorphe à  $650^\circ$  possède

la structure quadratique ( $\frac{c}{a} = 1,016$ ). La précipitation de la zirconie en présence de quantités de l'ordre de 1 p. 100 mol. de certains oxydes étrangers provoque une variation du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille quadratique (8). Nous avons préparé une solution solide  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$  à 1 p. 100 mol. d'oxyde de manganèse par coprécipitation à partir d'un mélange convenable d'oxychlorure de zirconium et de chlorure  $\text{MnCl}_2$  en présence d'eau oxygénée. La cristallisation est effectuée par chauffage de 5 minutes à  $750^\circ$  dans l'hydrogène pour assurer la réduction du manganèse qui se trouve à l'état tétravalent dans le précipité. On obtient ainsi, après cristallisation, une phase quadratique. Son diagramme de Debye-Scherrer est analogue à celui de la zirconie pure mais le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille est égal à 1,010 ( $a = 5,081$  kX;  $c = 5,132$  kX fig. 2 a).

La solution solide  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$  à 2 p. 100 mol.  $\text{MnO}$  est également quadratique mais le rapport  $\frac{c}{a}$  est alors 1,006 ( $a = 5,082$  kX;  $c = 5,112$  kX) (fig. 2 b). Enfin, la solution solide à 3 p. 100  $\text{MnO}$  est sensiblement cubique ( $\frac{c}{a} \approx 1$ ) (fig. 2 c).

La dissolution de quantités croissantes d'oxyde de manganèse  $\text{MnO}$  dans la zirconie provoque donc une diminution du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes

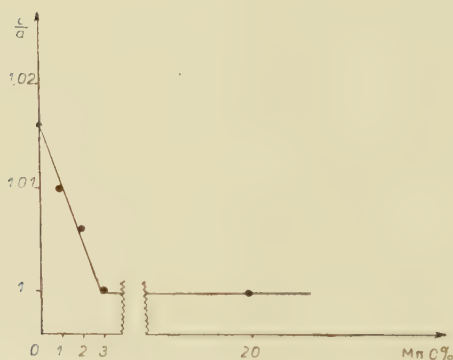


Fig. 3.

Variation du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille quadratique des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$  en fonction de la teneur en oxyde de manganèse.

de la maille quadratique (fig. 3). Pour une teneur suffisante en oxyde  $\text{MnO}$ , on aboutit à une solution solide cubique. Des résultats analogues ont été obtenus en ajoutant à la zirconie de faibles quantités de magnésium.

Il résulte de ces expériences qu'il n'existe pas de discontinuité mesurable entre la structure de la zirconie quadratique et celle des solutions solides cubiques.

Inversement, il est possible de préparer des solutions solides quadratiques telles que le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille soit supérieur au rapport  $\frac{c}{a} = 1,016$  des axes de la zirconé (fig. 4). Par exemple, nous avons préparé des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  par coprécipitation à partir d'un mélange de solutions d'oxychlorure de zirconium et de chlorure  $\text{TiCl}_3$ . Le titane à l'état trivalent dans le précipité s'oxyde immédiatement à l'état d'ion tétravalent.

Nous avons mesuré les paramètres de deux solutions solides contenant 10 et 15 p. 100 mol. de  $\text{TiO}_2$  :

| $\text{TiO}_2$ p. 100 mol. | (a kX) | (c kX) | $\frac{c}{a}$ |
|----------------------------|--------|--------|---------------|
| 0                          | 5,075  | 5,156  | 1,016         |
| 10                         | 5,060  | 5,182  | 1,024         |
| 15                         | 5,040  | 5,173  | 1,026         |

Le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille augmente lorsque la teneur en rutile de la solution solide augmente.

La dissolution dans la zirconé d'oxydes étrangers peut donc provoquer soit une augmentation, soit une diminution du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille quadratique (8). Dans ce dernier cas, on aboutit, pour une teneur suffisante en oxyde d'addition, à une solution solide cubique.

Nous étudierons successivement ces deux types de solutions solides de la zirconé :

a) les solutions solides quadratiques telles que  $\frac{c}{a}$  (solution solide)  $> \frac{c}{a}$  ( $\text{ZrO}_2$  pure). Nous citerons seulement quelques exemples de ces solutions solides :

b) les solutions solides cubiques qui sont les plus intéressantes et dont nous décrirons les propriétés essentielles dans le chapitre III.

### C. Étude des solutions solides quadratiques de la zirconé.

La zirconé forme des solutions solides quadratiques du premier type  $\left[ \left( \frac{c}{a} \right) \text{ solution solide} > \left( \frac{c}{a} \right) \text{ zirconé pure} \right]$  avec des oxydes de métaux trivalents ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), tétravalents ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ), pentavalents ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) et hexavalents ( $\text{MoO}_3$ ). Les solutions solides de type  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$  sont préparées par la méthode habituelle de coprécipitation, à partir d'un mélange de solutions de sels ou d'oxydes solubles, par exemple l'oxy-

chlorure de zirconium et le chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2$  ou l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$ .

Pour la préparation des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ , on dissout d'abord l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant quelques gouttes d'alcool. Après ébullition et dilution, la solution présente la couleur bleue caractéristique de la présence d'ions  $\text{V}^{4+}$ . Le vanadium est alors précipité à l'état tétravalent (précipité noir) et s'oxyde rapidement lors de la précipitation (précipité beige).

Enfin, les solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MoO}_3$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$  sont préparées en mettant à profit la possibilité de fixer sur le précipité de zircone hydratée le molybdate d'ammonium et le borate d'ammonium, formés lors de la précipitation. Les précipités sont centrifugés et ne peuvent être lavés. Dans ce cas, il est évidemment difficile de connaître avec précision la composition de la solution solide. Cependant, nous n'avons trouvé dans le filtrat que de faibles traces d'ions bore ou molybdène.

Dans tous les cas, on obtient, après cristallisation, des phases quadratiques telles que le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille soit supérieur à 1,016. Nous avons mesuré les paramètres cristallins de quelques-unes de ces solutions solides :

| Solution solide | $\text{ZrO}_2$ pur | 15 o/o $\text{TiO}_2$ | 15 o/o $\text{SnO}_2$ | 5 o/o $\text{V}_2\text{O}_5$ | 10 o/o $\text{MoO}_3$ | $\text{GeO}_2$ |        |        |
|-----------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|----------------|--------|--------|
|                 |                    |                       |                       |                              |                       | 5 o/o          | 10 o/o | 20 o/o |
| $a$ (kX)        | 5,075              | 5,040                 | 5,074                 | 5,062                        | 5,076                 | 5,070          | 5,065  | 5,013  |
| $c$ (kX)        | 5,156              | 5,173                 | 5,21                  | 5,186                        | 5,175                 | 5,175          | 5,188  | 5,205  |
| $\frac{c}{a}$   | 1,016              | 1,026                 | 1,027                 | 1,025                        | 1,020                 | 1,021          | 1,024  | 1,038  |

Il convient de noter que tous les oxydes qui forment avec la zircone des solutions solides quadratiques métastables telles que  $\frac{c}{a}$  (solution solide)  $> \frac{c}{a}$  (zircone pure) forment aussi des composés avec la zircone. Mais, inversement, certains oxydes peuvent former des composés avec la zircone sans que leur dissolution augmente le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille quadratique.

Parmi les oxydes étudiés ci-dessus, l'oxyde de germanium occupe une position particulière. En effet, sa dissolution dans la zircone abaisse notablement la température de transformation monoclinique-quadratique. Cette propriété intéressante de l'oxyde de germanium sera étudiée au chapitre V.

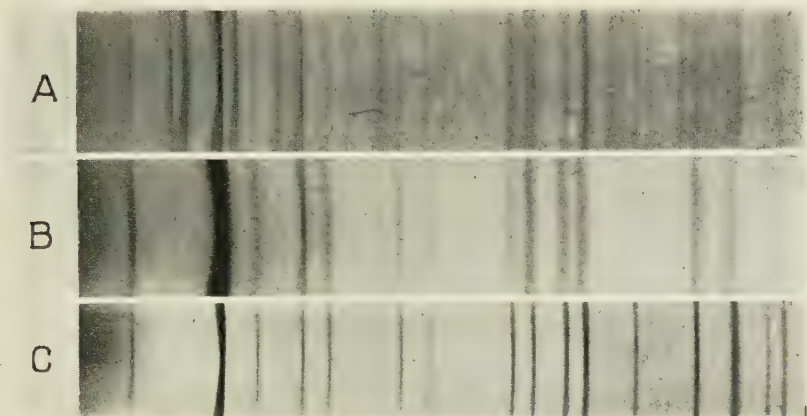


Fig. 1.

Étude par les diagrammes de Debye-Scherrer de la formation  
du composé  $\text{ZrO}_2\cdot\text{TiO}_2$ .

- a) A partir d'un mélange de zircon et de rutile cristallisés. Après 33 heures de chauffage à  $1300^\circ\text{C}$ , le diagramme présente des interférences du composé  $\text{ZrO}_2\cdot\text{TiO}_2$  mais aussi celles de la zircon et du rutile ;  
b) à partir du coprécipité des oxydes amorphes. Après 1 minute de chauffage à  $750^\circ\text{C}$ , le diagramme ne présente que les interférences du composé  $\text{ZrO}_2\cdot\text{TiO}_2$  ;  
c) après 10 minutes de chauffage à  $1250^\circ\text{C}$ , le produit obtenu présente un très bon état de cristallisation.

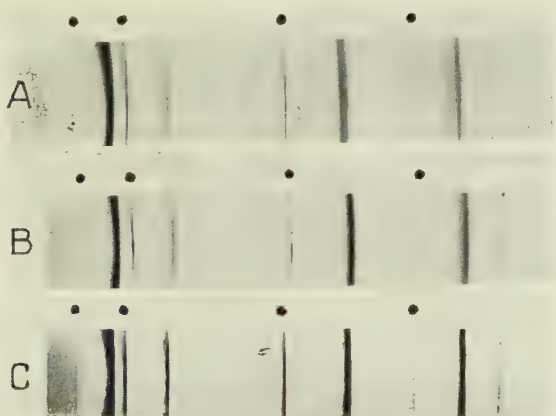


Fig. 2.

Mise en évidence par les diagrammes de Debye-Scherrer de la variation du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$  en fonction de la teneur en oxyde de manganèse.

- a)  $\text{ZrO}_2 - 1 \text{ p. } 100 \text{ MnO}$   $\frac{c}{a} = 1,010$  ;    b)  $\text{ZrO}_2 - 2 \text{ p. } 100 \text{ MnO}$   $\frac{c}{a} = 1,006$  ;  
c)  $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ p. } 100 \text{ MnO}$   $\frac{c}{a} = 1$  (solution solide cubique) ;

● = étalon NaCl.

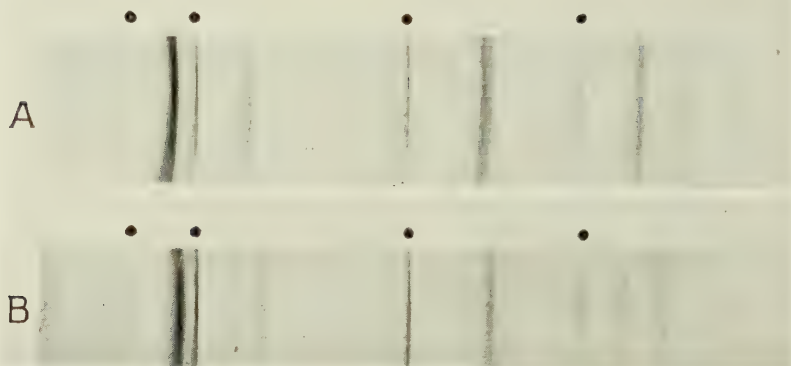


Fig. 4. — Variation du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille quadratique des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ .  
a)  $\text{ZrO}_2$  pur ; b)  $\text{ZrO}_2 - 15 \text{ p. } 100 \text{ TiO}_2$  ; ● = étalon NaCl.

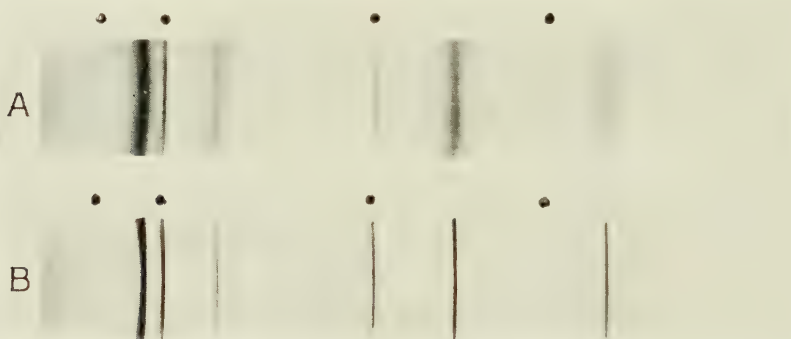


Fig. 5.  
Diagrammes de Debye-Scherrer des solutions solides cubiques  $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$  (a) et  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$  (b). On notera la différence d'état de cristallisation.  
● = étalon NaCl.

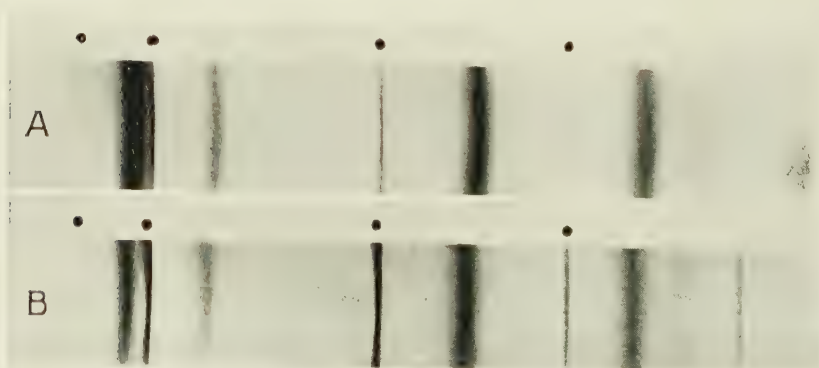


Fig. 6.  
Diagrammes de Debye-Scherrer des solutions solides cubiques  $\text{ZrO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .  
a)  $\text{ZrO}_2 - 5,27 \text{ p. } 100 \text{ Fe}_2\text{O}_3$  ; b)  $\text{ZrO}_2 - 17,65 \text{ p. } 100 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ .  
On notera la variation du paramètre cristallin. ● = étalon NaCl.

PLANCHE II

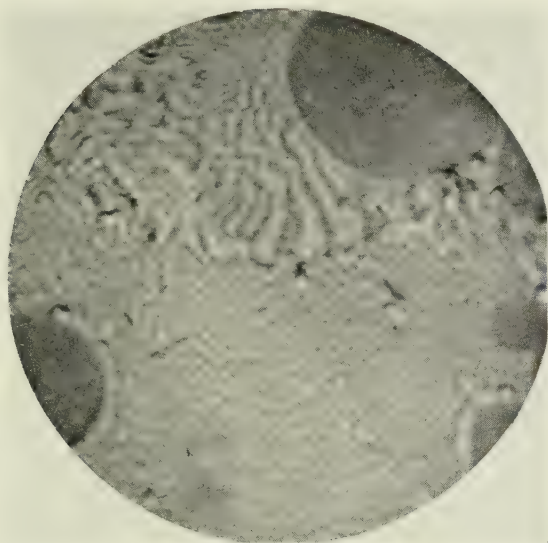


Fig. 7.

Apparition d'une structure perlitique au cours de la décomposition à 1200° de la solution solide cubique  $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$ .

× 2 000.

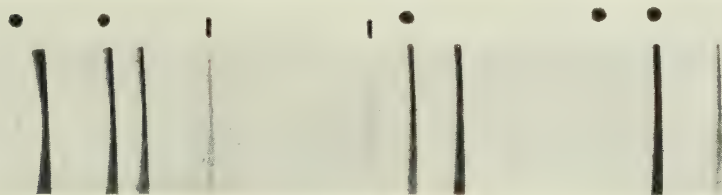


Fig. 8.

Diagramme de Debye-Scherrer du composé de type pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

| = raies supplémentaires de la structure pyrochlore.  
 ● = étalon NaCl.

PLANCHE II (suite)

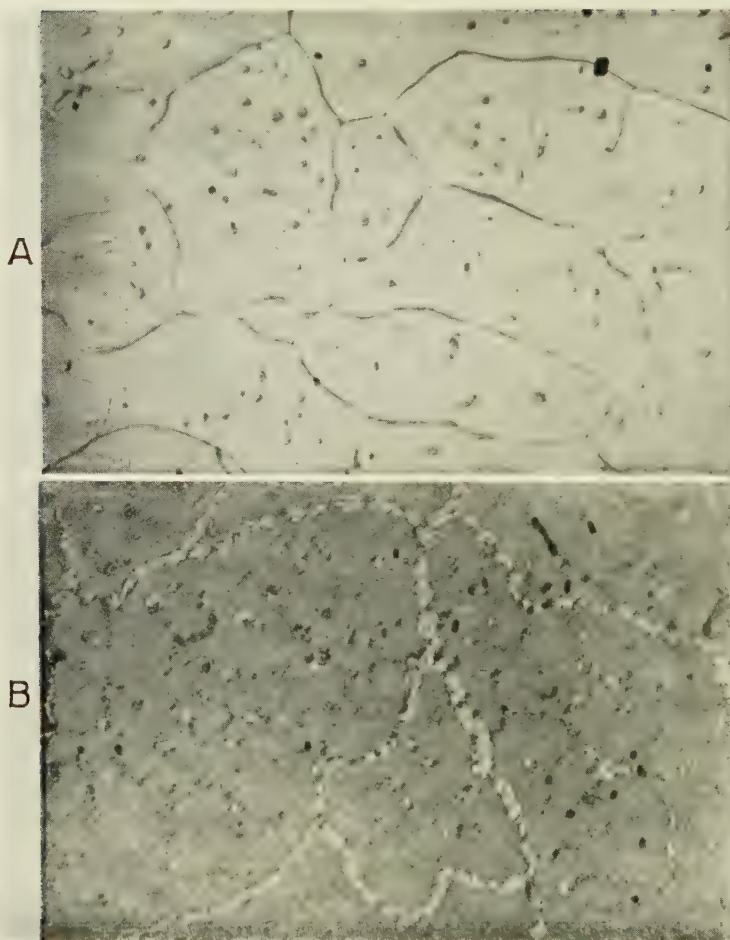


Fig. 10.

Précipitation proeutectoïde de la zircon le long des joints de grains  
d'un échantillon de zircon stabilisée à la chaux.

a) Échantillon fondu au four solaire et trempé ;

b) Échantillon recuit à 1300° C.

× 1 000.

## CHAPITRE III

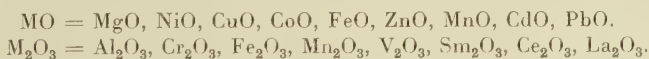
**Étude des solutions solides cubiques de la zircone.**

L'étude des modifications de la structure de la zircone provoquées par la dissolution de petites quantités d'oxydes étrangers nous a permis de mettre en évidence la possibilité de formation de solutions solides cubiques  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$  lorsque la teneur en oxyde d'addition est suffisante. De nombreux travaux résumés dans une publication de Dietzel et Tober (1) ont été consacrés à l'étude des solutions solides cubiques formées par la zircone avec des oxydes de métaux bivalents ou trivalents.

D'après les résultats de ces recherches, les seuls oxydes formant avec la zircone des solutions solides cubiques seraient la chaux, la magnésie, les oxydes de scandium et d'yttrium et certains oxydes de terres rares.

Nos expériences nous ont permis de montrer qu'en réalité de nombreux oxydes de métaux bivalents ou trivalents étaient susceptibles de former avec la zircone des solutions solides cubiques de stabilité variable (18) (19). Nous décrirons tout d'abord la préparation et la structure de ces solutions solides ; nous étudierons ensuite leur stabilité au cours de différents traitements thermiques (20).

**A. Préparation à l'état métastable des solutions solides cubiques formées par la zircone avec des oxydes de métaux bivalents et trivalents.** — Nous préparons par la méthode de coprécipitation à l'état amorphe des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$  contenant de 10 à 50 p. 100 moles d'oxydes MO et  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Les oxydes étudiés sont les suivants :



La précipitation est effectuée par l'ammoniaque sauf dans le cas des échantillons contenant des oxydes de magnésium, nickel, cobalt, zinc et cuivre. Les hydroxydes de ces métaux sont, en effet, solubles dans l'ammoniaque ou les solutions aqueuses de sels d'ammonium. La précipitation est alors effectuée par une solution de soude à 5 p. 100. La cristallisation des gels séchés, amorphes, est généralement assurée par un chauffage de 2 à 5 minutes à des températures comprises entre 600° et 750° dans l'air. Cependant, la cristallisation des solutions solides contenant les oxydes FeO, MnO,  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  est effectuée par chauffage dans l'hydrogène : les éléments d'addition possèdent, en effet,

dans le coprécipité un état de valence supérieur ( $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++++}$ ,  $\text{V}^{++++}$ ,  $\text{Ce}^{++++}$ ). Dans les conditions de cristallisation choisies ( $750^\circ$  dans l'hydrogène) le bioxyde de cérium n'est pas totalement réduit en oxyde  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Il se forme dans ces conditions un oxyde intermédiaire entre bioxyde et sesquioxyde et les données du tableau I se rapportent à cet état de valence intermédiaire. A plus haute température, le bioxyde est totalement réduit en oxyde  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

Après cristallisation du coprécipité on constate que l'on obtient dans tous les cas une solution solide cubique de type fluorine comme le montre l'étude de la position et de l'intensité des raies du diagramme de Debye-Scherrer (Tableau I).

Lorsque la cristallisation est effectuée dans l'air, par exemple, pour la solution solide  $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$  les raies du diagramme sont relativement larges (fig. 5 a). Il est, cependant, facile de distinguer ce diagramme de celui de la zircone quadratique pure (type  $\text{CaF}_2$  déformé), car l'élargissement des raies est uniforme. Au contraire, lorsque la cristallisation est effectuée dans l'hydrogène par exemple pour la solution solide  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ , les raies du diagramme de Debye-Scherrer sont d'une grande finesse (fig. 5 b). Nous attribuons cette amélioration de l'état de cristallisation à l'intervention simultanée au cours du chauffage de deux processus exothermiques : la cristallisation du coprécipité et la réduction par l'hydrogène.

La mise en solution solide de l'oxyde d'addition est révélée par la variation du paramètre cristallin de la phase cubique en fonction de la teneur en oxyde d'addition (fig. 6 a et 6 b). Par exemple, nous avons mesuré les paramètres cristallins des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  :

$\text{ZrO}_2 - 5,27$  p. 100 mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10 p. 100 mol.  $\text{FeO}_{1,5}$ ) ;  $a = 5,08$  kX.  
 $\text{ZrO}_2 - 17,65$  p. 100 mol.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (30 p. 100 mol.  $\text{FeO}_{1,5}$ ) ;  $a = 5,03$  kX.

Nous avons également mesuré les paramètres de quelques-unes des solutions solides limites préparées :

|                                   |         |                                              |         |
|-----------------------------------|---------|----------------------------------------------|---------|
| $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ . . . | 5,06 kX | $\text{ZrO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . | 5,03 kX |
| $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ . . . | 5,08 »  | $\text{ZrO}_2 - \text{Mn}_2\text{O}_3$ . . . | 5,06 »  |
| $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$ . . . | 5,10 »  | $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . | 5,08 »  |
| $\text{ZrO}_2 - \text{ZnO}$ . . . | 5,10 »  | $\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . | 5,08 »  |
| $\text{ZrO}_2 - \text{CdO}$ . . . | 5,12 »  |                                              |         |

*Remarques.* — 1° On n'observe pas la formation de solutions solides cubiques entre la zircone et les oxydes de béryllium et de plomb. On peut attribuer ce phénomène à la différence très élevée entre les rayons ioniques du zirconium d'une part, du béryllium et du plomb d'autre part ( $\text{Zr}^{4+} = 0,79$  kX ;  $\text{Be}^{++} = 0,35$  kX ;  $\text{Pb}^{++} = 1,20$  kX) (1).

(1) Nous avons adopté les valeurs des rayons ioniques déterminées par Green (21).

2° Le seul composé rencontré dans les différents systèmes étudiés est le zirconate de plomb  $\text{PbZrO}_3$  du type pérovskite qui apparaît après cristallisation d'un coprécipité  $\text{ZrO}_2 - \text{PbO}$  à 50 p. 100 moles  $\text{PbO}$ . Dans un échantillon contenant 20 p. 100 moles  $\text{PbO}$  on rencontre deux phases : la zirconé quadratique et le composé  $\text{PbZrO}_3$ . Après chauffage

TABLEAU I

| Oxyde d'addition en o/o mol. | Structure de l'oxyde d'addition | Phases obtenues après chauffage |                                 |                      |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|
|                              |                                 | 5 minutes<br>600°-750°          | 4 heures<br>à 1 250°            | 1 minute<br>à 2 200° |
| 15 MgO                       | Cubique                         | C                               | M + O                           | C                    |
| 50 MgO                       | »                               | C + O                           | »                               | C + O                |
| 30 NiO                       | »                               | C                               | »                               | C                    |
| 50 NiO                       | »                               | C + O                           | »                               | C + O                |
| 30 CoO                       | »                               | C                               | »                               | C                    |
| 50 CuO                       | »                               | C + O                           | »                               | —                    |
| 50 ZnO                       | Hexagonal                       | C + O                           | »                               | C + O                |
| 10 FeO                       | Cubique                         | C + M *                         | » **                            | —                    |
| 30 FeO                       | »                               | C *                             | » **                            | —                    |
| 20 MnO                       | »                               | C *                             | C **                            | —                    |
| 50 MnO                       | »                               | C + O *                         | C + O **                        | —                    |
| 50 CdO                       | »                               | C + O                           | M + O                           | —                    |
| 50 $\text{AlO}_{1,5}$        | Rhomboédrique                   | C                               | M + O                           | C                    |
| 20 $\text{CrO}_{1,5}$        | »                               | C                               | »                               | C + M                |
| 50 $\text{CrO}_{1,5}$        | »                               | C + O                           | »                               | C                    |
| 10 $\text{FeO}_{1,5}$        | »                               | C                               | » ***                           | —                    |
| 30 $\text{FeO}_{1,5}$        | »                               | C                               | » ***                           | —                    |
| 50 $\text{VO}_{1,5}$         | »                               | C + O                           | » **                            | —                    |
| 20 $\text{MnO}_{1,5}$        | Cubique                         | C                               | » ***                           | C (2 h 1 700°)       |
| 50 $\text{MnO}_{1,5}$        | »                               | C + O                           | C + $\text{Mn}_2\text{O}_4$ *** | C (2 h 1 700°)       |
| 50 $\text{CeO}_{1,5}$        | Hexagonal                       | C *                             | P *                             | —                    |
| 50 $\text{LaO}_{1,5}$        | »                               | C                               | P                               | P                    |

C = Solution solide cubique.  
P = Composé pyrochlore.  
\*\* = Chauffé dans l'argon.  
O = Oxyde d'addition.

M = Phase monoclinique.  
\* = Chauffé dans l'hydrogène.  
\*\*\* = Chauffé dans l'oxygène.

de cet échantillon à 950° pendant 2 heures, la zirconé quadratique métastable se transforme en zirconé monoclinique : en même temps, les raies du diagramme du composé s'affinent ce qui indique une amélioration de l'état de cristallisation. Le système  $\text{ZrO}_2 - \text{PbO}$  est donc analogue au système  $\text{ZrO}_2 - \text{BaO}$ . Il ne comprend que les oxydes purs et

le composé  $\text{ABO}_3$ . Il se distingue nettement du système  $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$  dans lequel apparaît le domaine étendu d'une phase cubique de type  $\text{CaF}_2$ .

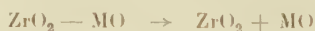
Nous n'avons pu préparer le composé  $\text{CdZrO}_3$  précédemment signalé (22) et dont l'existence nous paraît improbable. Un échantillon contenant 50 p. 100 moles  $\text{CdO}$  présente, après cristallisation à  $750^\circ$ , la phase cubique de type fluorine et l'oxyde de cadmium et, après chauffage à  $1\,000^\circ$ , la zirconite monoclinique et l'oxyde de cadmium.

**B. Étude de la stabilité des solutions solides cubiques de la zirconite.** — Nous avons étudié la stabilité au cours de différents traitements thermiques de solutions solides cubiques obtenues par la méthode de coprécipitation. Les échantillons sont chauffés à des températures comprises entre  $800^\circ$  et  $1\,250^\circ$ . Les échantillons contenant des oxydes susceptibles de s'oxyder à un état de valence supérieure sont chauffés soit dans l'argon ( $\text{ZrO}_2 - \text{FeO}$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{CoO}$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$ ), soit dans l'hydrogène ( $\text{ZrO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ ).

À la suite de ces traitements thermiques, toutes les solutions solides étudiées sont décomposées en donnant naissance soit à la zirconite monoclinique et à l'oxyde d'addition, soit à la zirconite monoclinique et à un composé dans le cas particulier des solutions solides zirconite-oxydes de terres rares.

Nous étudierons successivement ces deux modes de décomposition.

**1° Décomposition de la solution solide cubique sans formation de composé.** — Les solutions solides cubiques  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$  se décomposent par chauffage suivant le schéma :



ou :



La décomposition commence à  $850^\circ$  et elle est totale à  $1\,000^\circ$ . La vitesse de décomposition dépend de la nature de l'oxyde d'addition et de la composition de la solution solide. La décomposition est toujours irréversible : en aucun cas la phase cubique de type fluorine ne peut être régénérée par chauffage à sa température de formation ( $750^\circ$ ). Par chauffage à plus haute température, certaines solutions solides cubiques sont régénérées. La solution solide  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$  est régénérée dès  $1\,180^\circ$ . À cette température la solution solide  $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$  est instable mais elle se reforme par chauffage à  $1\,400^\circ$ . Ce résultat est en bon accord avec ceux de Duwez (23) et de Dietzel (1) ; dans le diagramme d'équilibre zirconite-magnésite le domaine de stabilité de la phase cubique du type  $\text{CaF}_2$  cesse au-dessous de  $1\,300^\circ$ . Il résulte de ces expériences que la phase cubique métastable obtenue par cris-

tallisation des oxydes amorphes représente l'état du système à haute température. Nous avons envisagé la régénération à haute température de la phase cubique dans d'autres systèmes  $ZrO_2 - NiO$ ,  $ZrO_2 - CoO$ ,  $ZrO_2 - ZnO$ ,  $ZrO_2 - Al_2O_3$ ,  $ZrO_2 - Cr_2O_3$ . Il est indispensable pour réaliser ces expériences d'atteindre des températures très élevées et d'assurer un refroidissement très rapide de l'échantillon. Nous chauffons de petits échantillons (diamètre 3 mm environ) contenant de 30 à 50 p. 100 d'oxyde d'addition, au chalumeau hydrogène-oxygène pendant une minute seulement pour éviter la vaporisation de l'oxyde d'addition. Le support utilisé est constitué de zircone pure en poudre. La température atteinte superficiellement est voisine de 2 200°, mais le gradient de température est très important. On observe généralement la fusion partielle de l'échantillon. La trempe brutale est assurée par l'arrêt du courant d'hydrogène : l'échantillon est refroidi par le courant d'oxygène presque instantanément jusqu'à 500° environ. L'examen aux rayons X montre que les échantillons ainsi traités sont constitués de trois phases :

|                                  |                   |
|----------------------------------|-------------------|
| Solution solide cubique. . . . . | 80 p. 100 environ |
| Zircone monoclinique " . . . . . | 10 " " "          |
| Oxyde d'addition . . . . .       | 10 " " "          |

La teneur en phase cubique de l'échantillon peut encore être augmentée en éliminant par polissage mécanique les couches superficielles. On élimine ainsi la zone chauffée à la température la plus élevée qui est appauvrie en oxyde d'addition par suite de la volatilisation de cet oxyde et la zone la plus froide qui a été en contact avec le support pendant le chauffage. On peut ainsi augmenter jusqu'à plus de 90 p. 100 la teneur en phase cubique des échantillons contenant les oxydes de nickel et de cobalt. Par chauffage entre 1 000° et 1 200° de la solution solide cubique obtenue à haute température on observe sa décomposition totale ou partielle.

Nous avons étudié par la méthode micrographique la décomposition de la solution solide  $ZrO_2 - NiO$  pour déterminer les structures des produits de la décomposition.

Après chauffage de l'échantillon à 1 200° pendant 15 minutes, la zircone et l'oxyde de nickel apparaissent sous forme de lamelles alternées. Cette structure rappelle tout à fait celle de la perlite des aciers (fig. 7). La réaction commence le long des joints de grains et se propage ensuite vers l'intérieur des cristaux. Nous avons obtenu des structures analogues au cours de la décomposition des solutions solides cubiques  $ZrO_2 - CoO$  et  $ZrO_2 - Al_2O_3$ .

Il ne nous a pas été possible de réaliser des expériences analogues pour les solutions solides  $ZrO_2 - CuO$ ,  $ZrO_2 - CdO$ , l'oxyde d'addition étant éliminé par volatilisation au cours du chauffage au chalumeau.

Il résulte de ces expériences que les diverses solutions solides cubiques

étudiées sont des phases stables à haute température dont le diagramme d'équilibre présente un point eutectoïde (20).

Nos résultats sont en contradiction avec ceux de Dietzel et Tober (1) et de Ruff et Ebert (6) : d'après ces auteurs, la zirconne ne formerait pas de solution solide cubique avec les oxydes d'aluminium, de nickel et de cobalt. Nous pensons que ce désaccord peut s'expliquer de deux manières :

a) dans les expériences de ces auteurs le refroidissement des échantillons n'était pas suffisamment rapide, de sorte que la solution solide cubique se décomposait au cours du refroidissement ;

b) les échantillons étaient préparés à partir d'un mélange des oxydes cristallisés. Leur homogénéité était certainement inférieure à celle de nos échantillons préparés par coprécipitation.

D'autre part, la réactivité des oxydes cristallisés est très inférieure à celle des oxydes amorphes. Dans ces conditions, il était nécessaire de prolonger le chauffage à haute température et les pertes par vaporisation de l'oxyde d'addition devenaient très importantes.

La formation à haute température des solutions solides cubiques de la zirconne est un résultat important dont on peut déduire deux conséquences principales :

a) l'état métastable réalisé par cristallisation à basse température des précipités amorphes représente pour les systèmes étudiés un état de haute température. Il est possible de déduire de cette observation d'importants renseignements pour l'établissement des diagrammes d'équilibre ;

b) tous les oxydes de métaux bivalents ou trivalents que nous avons étudiés forment avec la zirconne des solutions solides de même type. Le diagramme d'équilibre de ces phases cubiques  $ZrO_2 - MO$  et  $ZrO_2 - M_2O_3$  présente un point eutectoïde. Leur stabilité est déterminée avant tout par la valeur de la température eutectoïde. Si cette température est élevée (cas des solutions solides  $ZrO_2 - NiO$ ,  $ZrO_2 - CoO$ ,  $ZrO_2 - ZnO$ ,  $ZrO_2 - Al_2O_3$ ,  $ZrO_2 - Cr_2O_3$ ), la décomposition peut se produire à haute température ; elle est alors très rapide et une trempe brutale est nécessaire pour conserver la phase cubique à la température ordinaire. Au contraire si la température eutectoïde est basse (cas des solutions solides  $ZrO_2 - MgO$ ,  $ZrO_2 - MnO$ ), la vitesse de décomposition est faible et la phase cubique peut être conservée à la température ordinaire par refroidissement relativement lent.

La stabilité des solutions solides cubiques de la zirconne est donc d'autant plus grande que la température eutectoïde est moins élevée. Les solutions solides les plus intéressantes du point de vue pratique seront celles pour lesquelles la température eutectoïde sera la plus basse. Elles constituent les « zircones stabilisées » qui seront étudiées en détail dans le chapitre IV.

<sup>20</sup> Décomposition de la solution solide cubique avec formation d'un composé. — Les solutions solides cubiques métastables  $ZrO_2 - Ce_2O_3$

et  $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  se décomposent par chauffage en donnant naissance à un composé. Par chauffage à  $1\,000^\circ$  d'un échantillon contenant 33 p. 100 moles d'oxyde d'addition, on observe l'apparition sur le diagramme de Debye-Scherrer de raies supplémentaires de faible intensité. On peut attribuer l'apparition de ces raies à la formation d'un composé de type pyrochlore  $\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (24) (fig. 8).

L'existence d'un composé de ce type dans les systèmes  $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$  a été récemment démontrée par Roth (25) et par Casey, Katz et Orr (26). Sa structure est très voisine de celle de la fluorine et peut être considérée comme une surstructure de cette dernière. La longueur de l'arête de la maille est voisine de 10,5 kX pour tous les composés du type pyrochlore à base de zircone. Elle est donc sensiblement le double de la longueur de l'arête de la maille des solutions solides cubiques de la zircone actuellement connues (5,0-5,3 kX). Les diagrammes de Debye-Scherrer seront donc extrêmement voisins (27). Ils se distingueront seulement par la présence dans le diagramme des phases pyrochlore de raies supplémentaires faibles dont l'intensité est déterminée par la différence des facteurs de structure des cations et par l'état d'ordre des lacunes dans le réseau des ions oxygène.

Par recuit prolongé à  $750^\circ$  C et  $900^\circ$  C des phases pyrochlore il est impossible de régénérer la phase cubique : la transformation de cette phase en phase pyrochlore est irréversible. La phase cubique est donc métastable et ne se forme qu'à partir des oxydes amorphes.

On peut penser que la phase cubique représente un état de haute température du système et qu'elle est susceptible de subir une transformation du type ordre-désordre : phase cubique type fluorine (état désordonné)  $\rightarrow$  phase pyrochlore (état ordonné).

Cependant, après chauffage à  $2\,200^\circ$  C suivi d'une trempe, nous n'avons pu constater la disparition des raies supplémentaires dans le diagramme du composé  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Il faut noter que l'existence d'un état désordonné de ce composé est peu vraisemblable par suite de la grande différence des rayons ioniques de l'ion  $\text{La}^{+++}$  (1,14 kX) et de l'ion  $\text{Zr}^{++++}$  (0,79 kX). Un traitement thermique analogue n'a pu être effectué sur le composé  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  par suite de l'oxydation très rapide de l'ion  $\text{Ce}^{+++}$  en ion  $\text{Ce}^{++++}$ . L'existence d'une transformation pourrait vraisemblablement être démontrée pour d'autres composés du type pyrochlore.

## CHAPITRE IV

### La stabilisation de la zircone cubique.

Les expériences décrites dans les chapitres précédents nous ont permis de mettre en évidence l'existence de nombreuses solutions solides cubiques de la zircone possédant un point eutectoïde. Si la

température eutectoïde est suffisamment basse, leur décomposition au cours des traitements thermiques après chauffage à haute température est extrêmement lente. Ces phases cubiques dotées d'une remarquable stabilité constituent les zircons stabilisés.

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord quelques-unes des propriétés essentielles des zircons stabilisés par la magnésie, l'oxyde de manganèse et la chaux.

Le mécanisme de la stabilisation de la zircon cubique est encore fort mal connu. Il nous a paru possible de déduire de nos expériences différents renseignements sur les conditions de cette stabilisation. Nous exposerons nos conclusions dans une deuxième partie de ce chapitre.

**A. Étude de quelques types de zircons stabilisés.** — Nous étudierons successivement les systèmes binaires zircon-magnésie, zircon-protoxyde de manganèse et zircon-chaux.

*a) Système zircon-magnésie.* — Le système zircon-magnésie d'une grande importance industrielle a fait l'objet de très nombreux travaux (1) (6) (23) (28).

Les résultats de ces différentes études présentent une concordance satisfaisante en ce qui concerne la nature des phases constituant le système. Mais il subsiste de très notables divergences sur les limites des phases et en particulier sur la composition eutectoïde.

27 p. 100 mol. MgO d'après P. Duwez et collaborateurs (23).

14 p. 100 mol. MgO d'après A. Dietzel et H. Tober (1).

Nous nous sommes proposé de préciser les limites du domaine d'homogénéité de la phase cubique à différentes températures et surtout de déterminer la teneur en magnésie de la solution solide de composition eutectoïde. Cette détermination est extrêmement importante : c'est en effet à la composition eutectoïde que la phase cubique possède le maximum de stabilité.

Le tableau II indique les résultats de nos expériences. Après cristallisation à 750° C (1 minute) du coprécipité des oxydes amorphes, la phase cubique de type fluorine apparaît seule dans les échantillons contenant de 3 à 30 p. 100 mol. de MgO. Pour des teneurs en magnésie supérieures à 30 p. 100 mol., les raies de ce composé apparaissent sur le diagramme de Debye-Scherrer. A 750° C la phase cubique est métastable ; elle disparaît après un chauffage à 1 100° C pendant une heure et ne peut plus être reformée par un chauffage prolongé à 750° C (3 semaines).

Après le traitement thermique à 1 100°, chaque échantillon est divisé en cinq parties. Quatre parties sont chauffées pendant une heure respectivement à 1 300°, 1 350°, 1 450° et 1 750°. Le chauffage est suivi

d'une trempe à l'air (la trempe à l'eau conduit d'ailleurs à des résultats identiques). On n'observe aucune modification de composition des échantillons par chauffage plus prolongé.

La cinquième partie est chauffée au chalumeau hydrogène-oxygène

TABLEAU II

*Résultats de l'étude par les diagrammes de Debye-Scherrer.*

| o/o mol.<br>MgO | Phases obtenues après chauffage |         |         |         |                    |                  |
|-----------------|---------------------------------|---------|---------|---------|--------------------|------------------|
|                 | 1 300°                          | 1 350°  | 1 450°  | 1 750°  | 2 200°<br>1 minute | 750°<br>1 minute |
| 2               | M                               | M       | M       |         | M                  | Q                |
| 3               | M                               | M       | M + C   |         | M + C              | C                |
| 4               | M                               | M       | M + C   |         | M + C              | C                |
| 6               | M                               | M + C   | M + C   | M + C   | M + C              | C                |
| 8               | M + MgO                         | M + C   | M + C   |         | C                  | C                |
| 10              | M + MgO                         | M + C   | M + C   | C       | C                  | C                |
| 12              | M + MgO                         | M + C   | C       |         | C                  | C                |
| 14              | M + MgO                         | M + C   | C       |         | C                  | C                |
| 18              | M + MgO                         | M + C   | C       |         | C                  | C                |
| 23              | M + MgO                         | C       | C       |         | C                  | C                |
| 27              | M + MgO                         | C       | C       |         | C                  | C                |
| 30              | M + MgO                         | C + MgO | C + MgO | C       | C                  | C                |
| 35              | M + MgO                         | C + MgO | C + MgO | C + MgO | C + MgO            | C + MgO          |

M = Phase monoclinique.  
C = Phase cubique.  
Q = Phase quadratique.

à 2 200° environ pendant une minute sur un support de zircone pure puis refroidie brusquement par un courant d'oxygène.

Les phases relevées sur les diagrammes de Debye-Scherrer après les différents traitements thermiques sont indiquées dans le tableau II. Les résultats nous permettent d'ébaucher un diagramme d'équilibre (fig. 9). Nous admettons que la phase monoclinique mise en évidence par examen aux rayons X à la température ordinaire s'est formée au cours du refroidissement par transformation de la forme quadratique stable au-dessus de 1 000°. Plusieurs mesures dilatométriques ont d'ailleurs confirmé l'existence de cette transformation. L'amplitude de la variation de longueur de nos échantillons au cours de la transformation est en bonne relation avec l'intensité des raies de diffraction de la zircone monoclinique obtenue après le refroidissement.

Dans notre diagramme, le point eutectoïde est situé à 25 p. 100 mol.

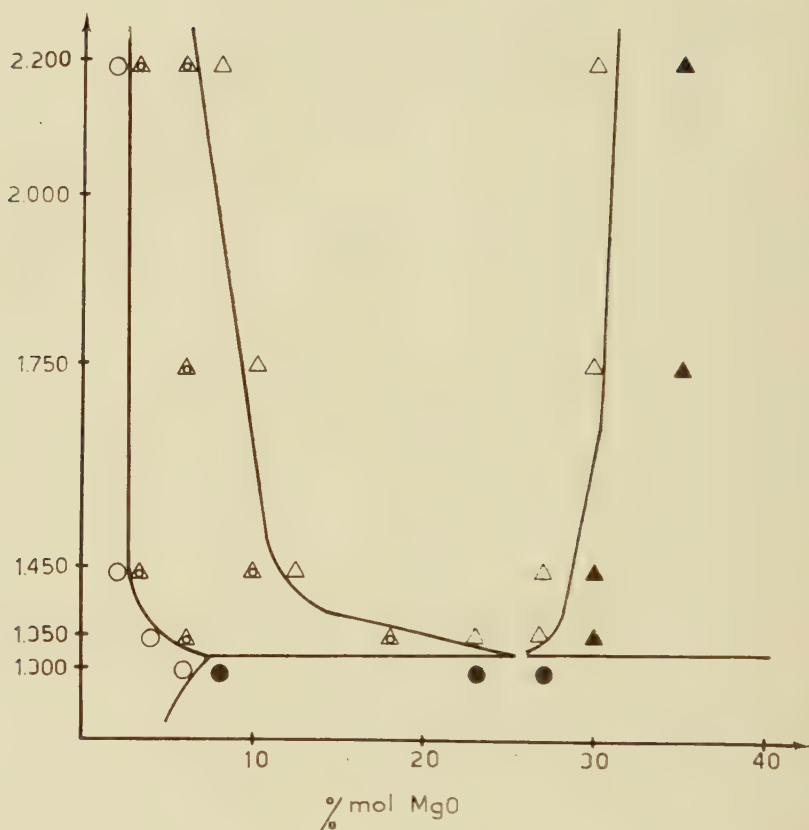


Fig. 9.  
Domaine d'homogénéité de la solution solide cubique  
dans le diagramme d'équilibre  $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ .

- △ = phase cubique ;
- = phase quadratique ;
- ▲ = phase cubique + phase quadratique ;
- ▲ = phase cubique +  $\text{MgO}$  ;
- = phase quadratique +  $\text{MgO}$ .

$\text{MgO}$  et entre 1300° et 1350°. A haute température il suffit d'une très faible addition (6 p. 100 mol.) de magnésie pour stabiliser la phase cubique.

La composition des échantillons chauffés à 2200° est assez voisine de celle des échantillons métastables obtenus par cristallisation à 750° C

des coprécipités amorphes. On peut en conclure que ces derniers représentent l'état du système à une température encore plus élevée ; d'après la forme du diagramme il semble que le domaine cubique s'élargit encore vers les faibles teneurs en oxyde étranger. Cependant, nous n'avons pu observer l'apparition de la phase quadratique mise en évidence par cristallisation du précipité amorphe.

Notre diagramme est voisin de celui de Duwez mais se distingue très nettement de celui de Dietzel. Il semble que les divergences doivent être attribuées au mode de préparation des échantillons. Le diagramme de Duwez est établi par chauffage à différentes températures de produits préalablement chauffés à très haute température. Au contraire, le diagramme de Dietzel et Tober est établi par simple chauffage à une température donnée d'un mélange d'oxydes cristallisés. Les auteurs précisent, d'ailleurs, que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint dans la plupart de leurs expériences. Nos résultats montrent, cependant, qu'il est possible d'atteindre l'équilibre thermodynamique par simple chauffage à condition d'utiliser comme produits de départ le mélange intime d'oxydes très réactifs qui est obtenu par les méthodes de coprécipitation.

Il faut noter que la possibilité de préparer la solution solide cubique à des températures très légèrement supérieures à la température eutectoïde présente un grand avantage pour l'étude de la décomposition de cette phase. Un simple chauffage de 2 heures à  $1\ 300^{\circ}$  suffit pour décomposer totalement une solution solide cubique  $\text{ZrO}_2$  27 p. 100  $\text{MgO}$  formée à  $1\ 350^{\circ}$ . Au contraire, un produit de même composition préparé à  $1\ 600^{\circ}$  n'est pas entièrement décomposé après 48 heures de chauffage à  $1\ 300^{\circ}$  (1).

*b) Système zircone-protoxyde de manganèse.* — Ce système n'a fait l'objet d'aucune étude car la volatilisation du protoxyde de manganèse interdit son utilisation comme stabilisant de la zircone dans les matériaux réfractaires. Cependant, la solution solide  $\text{ZrO}_2$  —  $\text{MnO}$  possédant un point eutectoïde à une température relativement basse ( $1\ 180^{\circ}$ ) est douée d'une certaine stabilité. C'est pourquoi nous avons envisagé une étude détaillée de ce système.

Le tableau III indique les résultats de nos expériences. Après cristallisation par chauffage dans l'hydrogène à  $750^{\circ}$  pendant 10 minutes du coprécipité des oxydes amorphes tous nos échantillons contiennent une phase cubique de type fluorine. Le domaine d'homogénéité de cette phase s'étend de 4 à 22 p. 100 mol.  $\text{MnO}$  environ. Dans les échantillons contenant plus de 25 p. 100  $\text{MnO}$ , on observe la présence du protoxyde de manganèse. Sur les diagrammes de Debye-Scherrer, les raies de diffraction de la phase cubique sont très fines.

Le paramètre cristallin varie très peu avec la teneur en protoxyde de manganèse. Il est très voisin du paramètre de la zircone pure ( $5,085\ \text{\AA}$ )

obtenu par extrapolation par Duwez. Il faut remarquer, en effet, que l'ion  $Mn^{++}$  a sensiblement le même rayon (0,80 kX) que l'ion  $Zr^{4+}$  (0,79 kX).

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite chauffés dans l'hydrogène à différentes températures et refroidis rapidement en amenant la nacelle dans la partie froide du tube-laboratoire. On observe alors la décomposition de la phase cubique en zircon monoclínique et protoxyde de manganèse.

— A  $900^{\circ}$  la décomposition est très lente. Après 2 heures de chauffage on note seulement la présence de traces de zircon monoclínique. Il est nécessaire de chauffer pendant plusieurs jours à cette température pour observer la décomposition totale de la phase cubique.

— A  $1000^{\circ}$  la décomposition est plus rapide. Après 30 minutes de chauffage un échantillon contenant 25 p. 100 mol.  $MnO$  est constitué d'un mélange de phase cubique et de phase monoclínique dans le rapport 5/1. Après 4 heures de chauffage il ne subsiste plus que des traces de phase cubique et, après 16 heures, la décomposition est totale.

La solubilité du protoxyde de manganèse dans la zircon monoclínique est de 8 mol. p. 100 environ à  $1000^{\circ}$ . Dans tous nos échantillons le paramètre cristallin de la phase protoxyde de manganèse correspond à celui du protoxyde pur. Il n'existe donc pas de solubilité appréciable de la zircon dans le protoxyde de manganèse.

— A  $1150^{\circ}$  les phases présentes dans le système sont les mêmes qu'à  $1000^{\circ}$ .

TABLEAU III

*Phases obtenues après chauffage.*

| 0/0 Mol.<br>$MnO$ | $800^{\circ} H_2$<br>5 minutes | $1000^{\circ} H_2$<br>30 minutes | $1000^{\circ} H_2$<br>16 heures | $1150^{\circ} H_2$<br>4 heures | $1200^{\circ} H_2$<br>4 heures |
|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 8                 | C                              | M                                | M                               | M                              | C + M                          |
| 12,5              | C                              | M + $MnO$                        | M + $MnO$                       | M + $MnO$                      | C + M                          |
| 20                | C                              | M + $MnO$                        | M + $MnO$                       | M + $MnO$                      | C                              |
| 25                | C + $MnO$                      | M + $MnO$ + C                    | M + $MnO$                       | M + $MnO$                      | C + $MnO$                      |
| 50                | C + $MnO$                      | M + $MnO$ + C                    | M + $MnO$                       | M + $MnO$                      | C + $MnO$                      |

M = Phase monoclínique.  
C = Phase cubique.

— A  $1200^{\circ}$  la phase cubique réapparaît seule dans l'échantillon contenant 20 p. 100 mol.  $\text{MnO}$ . Les échantillons plus pauvres en protoxyde de manganèse contiennent en outre de la zirconé monoclinique et les échantillons plus riches du protoxyde de manganèse libre.

Au-dessus de  $1200^{\circ}$ , le protoxyde de manganèse est réduit par l'hydrogène à l'état de manganèse métallique. D'autre part, par chauffage sous argon, on observe une vaporisation intense du protoxyde de manganèse. Les résultats obtenus à ces températures sont donc extrêmement douteux car les échantillons ne sont plus homogènes.

On peut conclure de ces expériences que le domaine d'homogénéité de la solution solide cubique  $\text{ZrO}_2 - \text{MnO}$  présente un point eutectoïde à  $1180^{\circ}$  pour une teneur en protoxyde de manganèse égale à 20 p. 100 mol. environ. La forme générale de ce domaine est donc analogue à celle du domaine d'homogénéité de la solution solide cubique zirconé-magnésie.

c) **Système zirconé-chaux.** — Dans notre travail le système zirconé-chaux très important du point de vue pratique a fait l'objet d'une étude séparée. En effet, la méthode de préparation des échantillons par coprécipitation est rendue extrêmement délicate par suite de la solubilité de la chaux. Nous avons préparé nos produits par deux méthodes :

1<sup>o</sup> La coprécipitation par une solution ammoniacale de carbonate ou d'oxalate d'ammonium.

2<sup>o</sup> La réaction à l'état solide entre le carbonate de calcium et la zirconé précipitée.

Après chauffage à différentes températures de la solution solide cubique formée, nous n'avons pu observer sa décomposition en zirconé monoclinique et zirconate de calcium. On peut supposer que dans un tel système la température eutectoïde, si elle existe, est trop basse.

La micrographie et les rayons X nous ont permis d'obtenir quelques renseignements sur la forme du domaine d'homogénéité de la phase cubique. Nous avons utilisé un échantillon de zirconé contenant 8 p. 100 mol. de chaux fondu au four solaire (29). L'examen micrographique révèle l'existence d'une seule phase (fig. 10 a) : la solution solide cubique de type  $\text{CaF}_2$ .

Après chauffage de cet échantillon à  $1300^{\circ}$  on voit apparaître sur la micrographie une deuxième phase aux joints de grains de la solution solide cubique (fig. 10 b). L'étude aux rayons X montre que cette seconde phase est de la zirconé monoclinique. D'autre part, l'analyse dilatométrique de cet échantillon permet de mettre en évidence la transformation monoclinique-quadratique de la zirconé.

On peut assimiler cette précipitation de la zirconé aux joints de grains de la phase cubique à la précipitation d'un constituant pro-eutectoïde d'une solution solide. D'après le diagramme d'équilibre proposé par Dietzel le domaine d'homogénéité de la solution solide cubique cesse-

rait, en effet, au-dessous de  $850^{\circ}$ . Cette valeur très basse de la température eutectoïde explique l'impossibilité d'observer la décomposition de la phase cubique en zircon monoclinique et zirconate de calcium.

A la suite de l'étude de ces différents systèmes, on peut conclure que la stabilité des solutions solides cubiques de la zirconne décroît dans l'ordre suivant :

— zirconne stabilisée par la chaux (point eutectoïde  $850^{\circ}$  (extrapolation)) ;

— zirconne stabilisée par le protoxyde de manganèse (point eutectoïde  $1180^{\circ}$ ) ;

— zirconne stabilisée par la magnésie (point eutectoïde  $1350^{\circ}$ ).

### B. Mécanisme de la stabilisation de la zirconne cubique. —

Ruff et Ebert, les premiers, ont tenté dès 1929 de déterminer les conditions de stabilisation de la zirconne cubique. Puis Dietzel et Tober, en 1953, ont émis de nouvelles hypothèses sur le mécanisme de cette stabilisation. Nous examinerons tout d'abord les règles proposées par ces différents auteurs, puis nous montrerons que les résultats de nos expériences nous conduisent à des conclusions plus satisfaisantes pour l'interprétation du phénomène de la stabilisation de la zirconne cubique.

a) **Règles de Ruff et Ebert.** — D'après ces auteurs un oxyde est susceptible de stabiliser la zirconne cubique :

1<sup>o</sup> si le rayon du cation dans cet oxyde est comparable au rayon de l'ion  $Zr^{4+}$  ;

2<sup>o</sup> si l'oxyde possède lui-même une symétrie cubique.

La première condition est évidente : la formation de cristaux mixtes entre oxydes n'est possible à la température ordinaire, d'après Goldschmidt, que si la différence des rayons des cations est inférieure à 15 p. 100. Le rayon de l'ion  $Zr^{4+}$  étant 0,79 kX, le rayon du cation de l'oxyde d'addition doit être compris entre 0,67 kX et 0,92 kX. A plus haute température la formation de solutions solides est possible même si la différence des rayons cationiques est supérieure à 15 p. 100 : par exemple, l'alumine ( $r_{Al} = 0,51$  kX) forme des cristaux mixtes avec la zirconne à des températures supérieures à  $1850^{\circ}$ . Le rayon du cation de l'oxyde d'addition peut donc varier dans de très larges limites.

La deuxième condition est satisfaisante pour la plupart des oxydes stabilisants actuellement connus. Mais il convient de noter qu'il existe très peu d'oxydes satisfaisant à la première condition qui ne soient pas cubiques. Ils cristallisent cependant dans un groupe spatial différent du type fluorine ( $MgO$ ,  $CaO$  = type  $NaCl$  ;  $Y_2O_3$  = type  $Mn_2O_3$ ).

On conçoit difficilement comment la classe de symétrie pourrait intervenir dans la formation de la solution solide. Nos expériences montrent d'ailleurs que la zirconne forme des solutions solides cubiques avec des

oxydes de symétrie différente : hexagonale ( $\text{ZnO}$ ); rhomboédrique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Il semble donc nécessaire de faire intervenir d'autres facteurs pour expliquer les résultats expérimentaux.

*b) Règles de Dietzel et Tober.* — On sait que le réseau fluorine est un réseau typiquement ionique. Or, la portion hétéropolaire des liaisons  $\text{Zr} - \text{O}$  n'est que de 59 p. 100 d'après Pauling (30). Dietzel et Tober ont pensé que la structure fluorine devait être stabilisée par dissolution dans la zirconie d'oxydes de métaux fortement électropositifs dont la présence tendrait à augmenter le nombre des liaisons ioniques de la phase formée.

Ces auteurs ont résumé leurs conclusions dans la règle suivante : la formation des solutions solides de type fluorine entre la zirconie et un autre oxyde n'est possible que :

1° si le rayon ionique du cation étranger est comparable à celui de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  ;

2° si les liaisons métal-oxygène dans l'oxyde étranger sont plus ioniques que les liaisons  $\text{Zr} - \text{O}$  dans la zirconie. Le cation étranger doit donc être plus électropositif que le zirconium, c'est-à-dire que son électro-négativité dans l'échelle de Gordy et Thomas (31) doit être inférieure à 1,5.

Or, nos expériences montrent que ces règles ne peuvent être rigoureusement appliquées :

1° les protoxydes de cobalt et de nickel forment avec la zirconie à haute température des phases de type fluorine bien que le cobalt et le nickel soient plus électro-négatifs que le zirconium ;

2° les bi-oxydes dans lesquels le rayon du cation est inférieur au rayon de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$ , comme le rutile par exemple, ne forment de phases cubiques avec la zirconie ni à l'état métastable ni à haute température. Le rayon cationique du titane tétravalent est cependant comparable à celui du nickel et son électro-négativité est plus faible ( $\text{Ti}^{4+} = 1,6$  ;  $\text{Ni}^{2+} = 1,8$ ).

Enfin, il convient de signaler le cas des bi-oxydes de cérium, d'uranium et de thorium. Ces oxydes ont eux-mêmes la structure fluorine ; leurs cations sont plus électropositifs que le zirconium (électro-négativité comprise entre 1,3 et 1,4) ; leurs cations ont des dimensions comparables à celles du calcium et on sait que la chaux est un excellent stabilisant de la zirconie cubique. Or, ces oxydes qui satisfont très bien aux règles de Dietzel et Tober ne forment des solutions solides de type fluorine avec la zirconie qu'à très haute température et à forte teneur.

La position d'un oxyde dans l'échelle d'électro-négativité est donc insuffisante pour expliquer son influence sur la stabilisation de la zirconie cubique.

c) **Conclusion de nos expériences.** Nous pensons qu'il existe une différence fondamentale entre la structure et les propriétés des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$  d'une part et celles des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$  d'autre part. En effet, le mode de formation de ces phases est différent : c'est un simple mécanisme de substitution pour les solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$  alors que pour les solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ , la substitution doit s'accompagner de la formation de lacunes. D'autre part, la forme du domaine d'homogénéité de la phase cubique est différente suivant la formule de l'oxyde d'addition. Pour des oxydes de types  $\text{MO}$  et  $\text{M}_2\text{O}_3$  les domaines d'homogénéité des phases cubiques étendus à haute température se rétrécissent à plus basse température et cessent souvent à un point eutectoïde. Au contraire, les diagrammes d'équilibre :  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$  (16),  $\text{ZrO}_2 - \text{UO}_2$  (32),  $\text{ZrO}_2 - \text{ThO}_2$  (33) ne présentent pas cet aspect caractéristique.

Nous remarquons que dans l'échelle des bi-oxydes classés dans l'ordre des rayons cationiques croissants, la zirconne occupe une position très particulière, à la limite entre les oxydes de type rutile et les oxydes de type fluorine.

| Oxyde          | R. cationique | Structure         | Paramètre $a$<br>de la forme<br>cubique | $a/4$ |
|----------------|---------------|-------------------|-----------------------------------------|-------|
| $\text{SiO}_2$ | 0,42          | Quartz            |                                         |       |
| $\text{GeO}_2$ | 0,53          | Quartz et rutile  |                                         |       |
| $\text{TiO}_2$ | 0,68          | Rutile            |                                         |       |
| $\text{SnO}_2$ | 0,71          | Rutile            |                                         |       |
| $\text{ZrO}_2$ | 0,79          | Fluorine déformée | 5,10                                    | 1,27  |
| $\text{PrO}_2$ | 0,92          | Fluorine          | 5,36                                    | 1,34  |
| $\text{CeO}_2$ | 0,94          | Fluorine          | 5,41                                    | 1,35  |
| $\text{UO}_2$  | 0,97          | Fluorine          | 5,46                                    | 1,36  |
| $\text{ThO}_2$ | 1,02          | Fluorine          | 5,58                                    | 1,39  |

La zirconne ne semble pouvoir adopter ni la structure rutile car l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  est trop gros, ni la structure fluorine car l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  est trop petit. La forme stable de la zirconne possède une structure de type fluorine fortement déformée. Dans la maille de la zirconne cubique de paramètre  $a = 5,10$  kX, le rayon de l'ion oxygène est  $a = 1,27$  kX. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur théorique (1,36 kX) et il est donc nécessaire d'admettre une très forte déformation des ions oxygène. Au contraire dans les bi-oxydes qui suivent la zirconne, le volume des mailles cristallines est nettement plus élevé et la valeur du rayon ionique de l'oxygène est très proche de la valeur théorique.

On sait d'autre part à la suite des travaux des différents auteurs (34) (35) (36) (37) que certaines solutions solides cubiques  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}$  et  $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$  ont une structure lacunaire : le réseau des

cations est parfait alors que le réseau des anions présente des lacunes. On peut admettre que l'existence de ces lacunes augmente l'espace disponible pour chacun des anions restants et confère une plus grande stabilité à la phase formée. Cette remarque permet d'expliquer la tendance de la zirconite à former des phases de type fluorine avec les oxydes  $\text{MO}$  ou  $\text{M}_2\text{O}_3$  dont la dissolution provoque la formation de lacunes dans la maille, plutôt qu'avec les bi-oxydes. Cette observation est d'ailleurs valable pour les oxydes  $\text{MO}_x$  ( $x \leq 2$ ) de formule différente : par exemple,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  forme avec la zirconite une solution solide cubique lacunaire.

Les expériences décrites au chapitre II fournissent une confirmation du rôle de l'influence des dimensions du cation sur la déformation de la maille fluorine. La dissolution de certains oxydes dans la zirconite peut

provoquer une augmentation du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille quadratique. C'est le cas des bi-oxydes  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  dans lesquels le rayon du cation est inférieur au rayon du zirconium tétravalent. La substitution de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$  par des cations plus petits provoque un accroissement de la déformation de la maille cubique. Il en est de même pour les oxydes de type  $\text{M}_2\text{O}_5$  et  $\text{MO}_3$ . Dans ce cas le réseau des anions est probablement parfait et le réseau des cations est lacunaire : en effet, il n'existe pas de position interstitielle de dimensions suffisantes pour admettre la présence d'un ion oxygène en insertion.

L'électronégativité du cation de l'oxyde d'addition semble jouer un rôle important pour la stabilité de la phase cubique formée : les solutions solides les plus stables sont formées par la zirconite avec des oxydes de métaux fortement électropositifs : magnésie ( $\text{Mg} = 1,2$ ) ; chaux ( $\text{Ca} = 1$ ), oxyde de manganèse ( $\text{Mn} = 1,4$ ). Nous avons résumé nos résultats dans le diagramme de la figure 11 dans lequel les oxydes d'addition sont classés en fonction de l'électronégativité du cation d'une part et du rapport  $\frac{r}{n}$  ( $r$  = rayon du cation,  $n$  = valence du cation) d'autre part.

Cette classification est certainement arbitraire, mais il nous semble impossible de prendre en considération dans un simple diagramme les facteurs complexes qui interviennent dans la formation des solutions solides. On constate, cependant, qu'il est possible en première approximation de distinguer deux domaines dans ce diagramme :

1° le domaine des oxydes formant avec la zirconite des solutions solides quadratiques  $\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{cation}} < \left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Zr}^{4+}}$  ;

2° le domaine des oxydes formant avec la zirconite des solutions solides cubiques ou des composés de type pyrochlore  $\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{cation}} > \left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Zr}^{4+}}$ .

On remarque d'autre part que les oxydes formant avec la zirconie les solutions solides cubiques les plus stables sont les oxydes des métaux les plus électropositifs (magnésie, chaux, oxyde de manganèse). Les

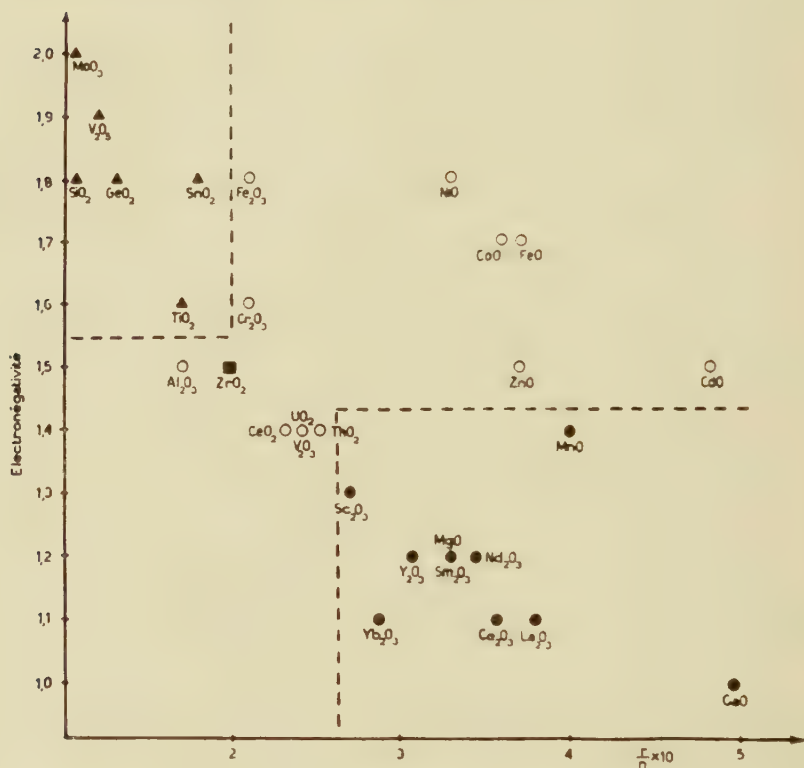


Fig. 11.

oxydes donnant naissance aux « zircones stabilisées » sont situés dans le domaine :

$$\left(\frac{r}{n}\right)_{\text{cation}} > \left(\frac{r}{n}\right)_{\text{Zr}} \quad e_{n(\text{cation})} > e_{n(\text{Zr}^{4+})}$$

Enfin, la strontiane et la baryte ne forment pas de solution solide avec la zirconie ; il en est vraisemblablement de même pour la glucine ; les dimensions des ions  $\text{Sr}^{++}$  et  $\text{Ba}^{++}$  sont trop élevées ( $r_{\text{Sr}^{++}} = 1,12 \text{ kX}$  ;  $r_{\text{Ba}^{++}} = 1,34 \text{ kX}$ ), celles de l'ion  $\text{Be}^{++}$  sont trop faibles ( $r_{\text{Be}^{++}} = 0,35 \text{ kX}$ ). Elles s'écartent de plus de 40 p. 100 des dimensions de l'ion  $\text{Zr}^{4+}$ .

Nous pouvons donc déduire de nos expériences les règles suivantes pour la stabilisation de la zirconé cubique :

1° Les oxydes de formule générale  $MO_n$  ( $n < 2$ ) ( $0,4 \text{ kX} < r_M < 1,1 \text{ kX}$ ) forment avec la zirconé des solutions solides cubiques présentant des lacunes dans le réseau des anions.

2° Le diagramme d'équilibre de ces solutions solides présente un point eutectoïde.

3° La solution solide formée est très stable si l'électronégativité du cation de l'oxyde d'addition est faible.

## CHAPITRE V

### Étude de quelques systèmes formés par la zirconé avec des oxydes de métaux tétravalents.

La zirconé forme avec les autres oxydes un faible nombre de composés. Au cours des chapitres précédents nous avons signalé l'existence des composés de type pérovskite formés par la zirconé avec les oxydes de métaux bivalents de rayon ionique élevé ( $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ) et des composés de type pyrochlore formés par la zirconé avec certains oxydes de terres rares ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ).

La possibilité de formation de composés entre la zirconé et les oxydes de métaux tétravalents  $\text{MO}_2$  dépend avant tout du rayon ionique du métal de l'oxyde d'addition. Si le rayon ionique  $r_{M^{4+}}$  est élevé ( $r_{M^{4+}} > r_{\text{Zr}^{4+}}$ ), il n'existe pas de composé dans le système  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$ . C'est le cas des systèmes  $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{ThO}_2$ .

Si au contraire, le rayon ionique de l'oxyde d'addition est faible ( $r_{M^{4+}} < r_{\text{Zr}^{4+}}$ ,  $M = \text{Si, Ge, Ti, Sn}$ ), il apparaît dans le système un composé  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$ .

Le composé de ce type le mieux connu est le zircon  $\text{ZrSiO}_4$  qui présente un certain intérêt comme matériau réfractaire.

Nous avons étudié les systèmes  $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$  (27). Nos expériences nous ont permis, d'une part, de préciser les limites des phases dans certains diagrammes d'équilibre, par exemple  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ , d'autre part, de montrer l'existence d'un composé métastable  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SnO}_2$  (4). Elles nous ont également permis de mettre en évidence l'abaissement de la température de transformation monoclinique-quadratique de la zirconé provoqué par la dissolution dans ce composé des bioxydes de germanium, de titane et d'étain.

**A. Système zircon-rutile.** — Le système zircon-rutile a fait l'objet de plusieurs études récentes (38, 39, 40, 41). On rencontre dans ce système un composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  et les oxydes de départ présentent une certaine solubilité mutuelle. Nous nous proposons de déterminer les limites des phases entre  $800^\circ$  et  $1\,300^\circ$  et de préciser quelques propriétés du composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ .

La cristallisation de nos échantillons préparés par la méthode de

TABLEAU IV

*Phases obtenues après chauffage.*

| o/o mol.<br>$\text{TiO}_2$ | 3 minutes<br>à $650^\circ$ | 4 heures<br>à $1\,200^\circ$ | Une semaine<br>à $1\,000^\circ$ | Deux semaines<br>à $800^\circ$ |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 0                          | Q                          | M                            | M                               | M                              |
| 10                         | Q                          | M                            | M                               | M                              |
| 15                         | Q                          | M                            | M                               | M                              |
| 20                         | Q                          | M + C                        | M + C                           | M + C                          |
| 40                         | Q + C                      | M + C                        | M + C                           | M + C                          |
| 45                         | C                          | M + C                        | M + C                           | M + C                          |
| 48                         | C                          | C                            | C                               | C                              |
| 50                         | C                          | C                            | C                               | C                              |
| 55                         | C                          | C                            | C                               | C                              |
| 60                         | C                          | C + T                        | C + T                           | C + T                          |
| 80                         | C + A                      | C + T                        | C + T                           | C + T                          |
| 86                         | A                          | C + T                        | C + T                           | C + T                          |
| 94                         | A                          | T                            | T                               | C + T                          |
| 97                         | A                          | T                            | T                               | T                              |
| 100                        | A                          | T                            | T                               | T                              |

M = Phase monoclinique.  
 Q = Phase quadratique.  
 T = Rutile.  
 A = Anatase.  
 C = Composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ .

coprécipitation est assurée par un chauffage de 3 minutes à  $650^\circ$ . Puis les échantillons subissent les traitements thermiques suivants :

- 4 heures à  $1\,200^\circ$  ;
- une semaine à  $1\,000^\circ$  ;
- deux semaines à  $800^\circ$ .

Chaque chauffage est suivi d'une trempe à l'air. Nous avons vérifié que la trempe à l'eau conduisait aux mêmes résultats. Le tableau IV indique la nature des phases révélées par l'étude aux rayons X.

a) Phases obtenues par cristallisation à  $650^{\circ}$  du coprécipité amorphe.  
— L'examen aux rayons X révèle l'existence de trois phases :

- la zircon quadratique ;
- le composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  ;
- l'anatase.

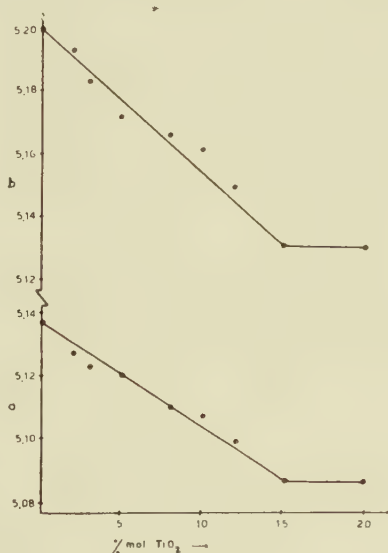
L'influence de la dissolution de l'oxyde de titane sur le réseau cristallin de la zircon quadratique a été décrite au chapitre II. La limite de solubilité est de 20 p. 100 mol.  $\text{TiO}_2$  environ. Une détermination précise n'est pas possible car les raies les plus fortes du composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  sont confondues avec celles de la zircon quadratique. L'anatase dissout environ 20 p. 100 de zircon. Les paramètres de la maille quadratique augmentent légèrement.

La zircon quadratique et l'anatase sont des formes métastables qui par chauffage à  $1\,000^{\circ}$  pendant 7 heures, se transforment en zircon monoclinique et rutile.

b) Solubilité mutuelle des oxydes entre  $800^{\circ}$  et  $1\,300^{\circ}$ . — Les échantillons contenant de 0 à 15 p. 100 mol.  $\text{TiO}_2$  trempés depuis  $1\,200^{\circ}$  sont constitués uniquement de zircon monoclinique. La figure 12 indique

Fig. 12.

Variations des paramètres  $a$  et  $b$  des solutions solides monocliniques  $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$  en fonction de la teneur en rutile.



les variations des paramètres  $a$  et  $b$  de la zircon provoquées par la dissolution de l'oxyde de titane. Le paramètre  $c$  varie très peu. Les paramètres-limites sont :

|                                                      | a     | b     | c     | $\beta$ |
|------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------|
| ZrO <sub>2</sub> pur . . . . .                       | 5,137 | 5,200 | 5,304 | 80°48'  |
| ZrO <sub>2</sub> + 15 o/o TiO <sub>2</sub> . . . . . | 5,086 | 5,130 | 5,299 | 81°2'   |

Il est vraisemblable que la solubilité de 15 p. 100 mol. TiO<sub>2</sub> ne représente pas la solubilité réelle du rutile dans la zirconite monoclinique car à 1 200° la forme stable de la zirconite est la forme quadratique. Si la vitesse de décomposition de la solution solide quadratique est faible on peut envisager la formation d'une solution solide monoclinique sur-saturée en oxyde de titane. Duwez et ses collaborateurs [39] ont déterminé les températures de transformation quadratique-monoclinique de la zirconite en fonction de la teneur en oxyde de titane :

|                                        |       |     |     |     |     |
|----------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| p. 100 mol. TiO <sub>2</sub> . . . . . | 5     | 8   | 10  | 12  | 15  |
| Températures . . . . .                 | 1 020 | 950 | 890 | 830 | 730 |

Nous avons chauffé pendant deux semaines nos échantillons à des températures inférieures de 20° aux températures de transformation correspondant à une teneur donnée en rutile. On se trouve dans ces conditions dans le domaine de la phase monoclinique. Nous n'avons constaté aucune variation mesurable des paramètres cristallins par rapport à ceux des produits trempés depuis 1 200°. Nous pensons donc

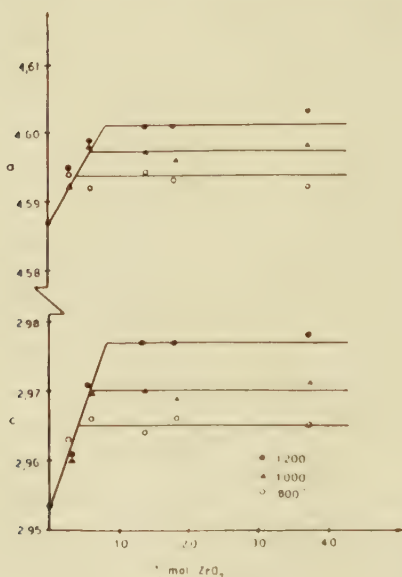


Fig. 13.

Variations des paramètres  $a$  et  $c$  des solutions solides TiO<sub>2</sub> — ZrO<sub>2</sub> en fonction de la teneur en zirconite à différentes températures.

que la solubilité du rutile varie très peu avec la température et que la zirconite monoclinique peut dissoudre 15 p. 100 mol.  $\text{TiO}_2$  environ à  $730^\circ$ .

Au contraire, la solubilité de la zirconite dans le rutile augmente en fonction de la température :

|                                 |                |
|---------------------------------|----------------|
| 4 p. 100 moles $\text{ZrO}_2$ à | $800^\circ$    |
| 6    »                »         | $1\ 000^\circ$ |
| 8    »                »         | $1\ 200^\circ$ |

Le remplacement des ions  $\text{Ti}^{4+}$  par des ions  $\text{Zr}^{4+}$  provoque une dilatation de la maille ( $r\text{Ti}^{4+} = 0,68\text{ kX}$  ;  $r\text{Zr}^{4+} = 0,79\text{ kX}$ ). Les paramètres augmentent depuis :  $a = 4,587\text{ kX}$  ;  $c = 2,953\text{ kX}$  (rutile pur) jusqu'à  $a = 4,601\text{ kX}$  ;  $c = 2,977\text{ kX}$  ( $\text{TiO}_2 + 8\text{ p. 100 ZrO}_2$ ) soit une augmentation de 0,3 p. 100 environ pour  $a$  et 0,8 p. 100 environ pour  $c$  (fig. 13). Nos résultats confirment les valeurs des solubilités indiquées par Duwez et ses collaborateurs (39):

c) Le composé  $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$ . — Le diagramme de Debye-Scherrer du composé  $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$  peut être interprété d'une manière satisfaisante en admettant une symétrie orthorhombique. Les paramètres mesurés sur nos échantillons trempés depuis  $1\ 250^\circ$  sont en bon accord avec les paramètres mesurés par d'autres auteurs :

|                               | $a$   | $b$   | $c$ (en kX)                         |
|-------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|
| Wallaeys et Chaudron (38) . . | 4,799 | 5,020 | 5,472                               |
|                               | 4,879 | 5,024 | 5,444                               |
| Coughanour et coll. (40) . .  | 4,802 | 5,034 | 5,483 forme de haute<br>température |
| Coughanour et coll. (40) . .  | 4,806 | 5,032 | 5,447 forme de basse<br>température |

La solubilité des oxydes de titane et de zirconium dans le composé est très faible : on peut estimer une solubilité à  $1\ 200^\circ$  de 4 à 5 p. 100 moles  $\text{TiO}_2$  et de 2 à 3 p. 100 moles  $\text{ZrO}_2$ . On n'observe aucune variation des paramètres cristallins des produits trempés depuis  $1\ 450^\circ$  et  $1\ 000^\circ$  par rapport aux paramètres des produits trempés depuis  $1\ 200^\circ$ . Les paramètres-limites sont :

|                                              |                       |                       |                       |
|----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{ZrO}_2 - 45\text{ p. 100 mol. TiO}_2$ | $a = 4,813\text{ kX}$ | $b = 5,027\text{ kX}$ | $c = 5,468\text{ kX}$ |
| $\text{ZrO}_2 - 55\text{ p. 100 mol. TiO}_2$ | $a = 4,770\text{ kX}$ | $b = 5,010\text{ kX}$ | $c = 5,478\text{ kX}$ |

Le composé  $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$  semble se décomposer à sa température de fusion. Après fusion à  $1\ 800^\circ$ , refroidissement en 10 minutes jusqu'à  $1\ 200^\circ$  et trempe depuis  $1\ 200^\circ$ , on observe sur le diagramme de Debye-Scherrer du produit obtenu les raies des oxydes  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  à côté des raies du composé.

Par chauffage dans l'hydrogène à  $1\ 300^\circ$  pendant 3 heures le composé

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  se décompose totalement. Sa couleur évolue du blanc au bleu noir. Cette décomposition donne naissance à une solution solide monoclinique contenant environ 15 p. 100 mol.  $\text{TiO}_2$ . Les raies du rutile sont très floues et à peine visibles sur le diagramme de rayons X. On n'observe pas la formation d'oxydes inférieurs  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ou  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . La perte de poids correspond à une réduction de  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiO}_{1,83}$  en admettant que la zirconne ne subit pas de réduction.

Par chauffage sous vide ( $10^{-4}$  mm Hg) à  $1\,000^\circ$  pendant 5 heures, le composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  est légèrement réduit. Sa couleur devient violette et sa structure orthorhombique reste stable. Les paramètres  $a$  et  $c$  subissent, cependant, une forte variation :

|                                              | $a$   | $b$   | $c$      |
|----------------------------------------------|-------|-------|----------|
| $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ pur . .    | 4,779 | 5,020 | 5,472 kX |
| $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ réduit . . | 4,691 | 5,021 | 5,435 kX |

Cette expérience montre que le composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ , dont la structure exacte est inconnue, peut présenter un certain nombre de défauts dans le réseau des ions oxygène. Cette observation peut être rapprochée de celle de Roth (41) qui signale l'existence du composé  $6 \text{ZrO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$  auquel il attribue la formule  $\text{Zr}_4\text{Nb}_2\text{Zr}_2(\text{O}_{16}\text{O})$ . Ce composé aurait la même structure que  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ . Cette structure est donc susceptible de présenter une certaine stabilité soit avec un excès soit avec un défaut d'anions.

Coughanour et ses collaborateurs avaient noté une variation du paramètre  $c$  des produits trempés depuis des températures supérieures à  $1\,200^\circ$  par rapport au paramètre  $c$  du produit refroidi lentement depuis  $800^\circ$  (40). Ils ont supposé que ce phénomène était dû à l'existence d'une transformation allotropique. Nous n'avons pas noté la variation de paramètre indiquée et nous avons essayé de mettre en évidence la transformation par une étude dilatométrique. En effet, d'après les résultats de Coughanour, la variation de volume à la transformation serait de 0,6 p. 100 environ, soit une dilatation linéaire de 0,2 p. 100. Or, en utilisant un dilatomètre de grande sensibilité nous n'avons pu déceler aucune anomalie de la courbe jusqu'à  $1\,300^\circ$ . Dans ces conditions expérimentales une variation de longueur de 0,1 p. 100 aurait été révélée. Nous pensons donc que le composé  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  ne subit pas de transformation allotropique entre  $1\,300^\circ$  et la température ordinaire. Le coefficient de dilatation moyen entre  $20^\circ$  et  $900^\circ$  est égal à  $7,6 \cdot 10^{-6}$ .

**B. Système zirconne-cassitérite.** Nous avons étudié par les diagrammes de rayons X et la dilatométrie le système  $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$  (4) qui n'avait fait jusqu'à ce jour l'objet d'aucune étude. Des échantillons contenant de 0 à 100 p. 100 moles  $\text{SnO}_2$  sont préparés à l'état amorphe par coprécipitation des oxydes hydratés à partir des solutions d'oxy-

chlorure de zirconium  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  et de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Après séchage, les gels obtenus cristallisent à une température voisine de  $450^\circ$ . Les produits sont ensuite chauffés à  $1\,300^\circ$  pendant 8 heures puis à  $800^\circ$  pendant 70 heures. Nous avons vérifié qu'il ne se produit pas de vaporisation de la cassitérite jusqu'à  $1\,300^\circ$  : l'échantillon ne subit, en effet, aucune perte de poids après 8 heures de chauffage à cette température. Chaque traitement thermique est suivi d'une trempe à l'air. Nous avons vérifié que la trempe à l'eau conduisait aux mêmes résultats.

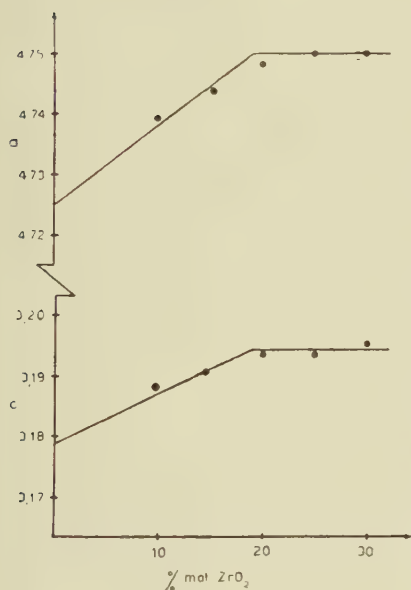


Fig. 14.

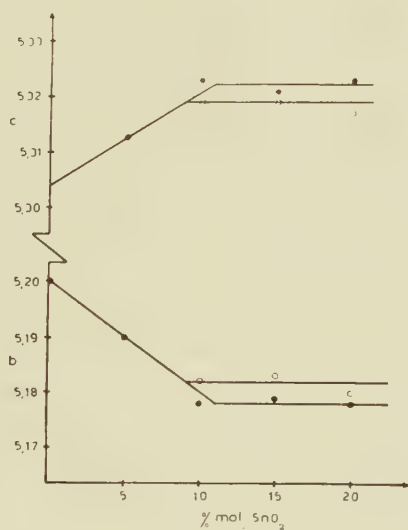


Fig. 15.

Fig. 14.

Variations des paramètres  $a$  et  $c$  des solutions solides  $\text{SnO}_2 - \text{ZrO}_2$  en fonction de la teneur en zircone.

Fig. 15.

Variations des paramètres  $b$  et  $c$  des solutions solides monocliniques  $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$  en fonction de la teneur en cassitérite à  $800^\circ \text{C}$  (●) et  $1\,300^\circ \text{C}$  (○).

Le tableau V indique les phases révélées par l'étude aux rayons X. On constate qu'après les différents traitements thermiques, il n'existe que deux phases : la zircone monoclinique et la cassitérite. Au contraire, dans les échantillons obtenus à une température très légèrement supérieure à la température de cristallisation, on observe, en outre, la présence d'un composé.

a) **Solubilité mutuelle des deux oxydes.** La solubilité de la zirconé dans la cassitérite varie très peu avec la température. Elle est de 19 p. 100 moles  $ZrO_2$  environ à  $800^{\circ}$  et 1 300 $^{\circ}$  fig. 14. Le remplacement des ions  $Sn^{4+}$  par des ions  $Zr^{4+}$  de plus grande dimension

$$(rSn^{4+} = 0,71 \text{ kX} ; rZr^{4+} = 0,79 \text{ kX})$$

provoque une dilatation de la maille de la cassitérite. Les paramètres  $a$  et  $c$  augmentent depuis  $a = 4,725 \text{ kX}$ ,  $c = 3,179 \text{ kX}$   $SnO_2$  pur jusqu'à  $a = 4,750 \text{ kX}$ ,  $c = 3,195 \text{ kX}$  ( $SnO_2 - 20 \text{ p. 100 moles } ZrO_2$ ).

La zirconé monoclinique peut dissoudre 9 p. 100 moles de cassitérite à  $800^{\circ}$  et 11 p. 100 moles à  $1300^{\circ}$  fig. 15. A cette dernière température, la forme stable de la zirconé est la forme quadratique et la valeur de 11 p. 100 moles ne représente donc pas la solubilité réelle de la cassitérite dans la zirconé monoclinique (voir l'étude du système zirconé-rutile). La dissolution de la cassitérite dans la zirconé monoclinique provoque une diminution du paramètre  $b$  et une augmentation du paramètre  $c$ , le paramètre  $a$  restant sensiblement constant. L'angle  $\beta$  augmente et se rapproche de  $90^{\circ}$ .

|                                        | $a$      | $b$      | $c$      | $\beta$         |
|----------------------------------------|----------|----------|----------|-----------------|
| $ZrO_2$ pure . . . . .                 | 5,137 kX | 5,200 kX | 5,304 kX | $80^{\circ}48'$ |
| $ZrO_2 + 10 \text{ p. 100 } SnO_2$ . . | 5,140 kX | 5,178 kX | 5,323 kX | $81^{\circ}9'$  |

TABLEAU V

*Phases obtenues après chauffage.*

| o/o mol. $SnO_2$ | 5 minutes à $650^{\circ}$ | 8 heures à $1300^{\circ}$ | 70 heures à $800^{\circ}$ |
|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0                | Q                         | M                         | M                         |
| 5                | Q                         | M                         | M                         |
| 10               | Q                         | M                         | M + S                     |
| 15               | Q                         | M + S                     | M + S                     |
| 20               | Q                         | M + S                     | M + S                     |
| 30               | Q + C                     | M + S                     | M + S                     |
| 40               | Q + C                     | M + S                     | M + S                     |
| 50               | C                         | M + S                     | M + S                     |
| 60               | C + S                     | M + S                     | M + S                     |
| 70               | S                         | M + S                     | M + S                     |
| 75               | S                         | M + S                     | M + S                     |
| 80               | S                         | S                         | S                         |

M = Phase monoclinique.  
 Q = Phase quadratique.  
 S = Cassitérite.  
 C = Composé  $ZrO_2 \cdot SnO_2$ .

La dissolution de la cassitérite dans la zircon provoque un abaissement de la température de transformation quadratique-monoclinique depuis 1 100° (chauffage), 970° (refroidissement), pour la zircon pure, jusqu'à 1 000° (chauffage), 820° (refroidissement) pour un échantillon contenant 15 p. 100 moles  $\text{SnO}_2$ .

L'amplitude de la contraction qui accompagne la transformation monoclinique-quadratique de la zircon est maximum pour les échantillons contenant 5 p. 100 mol. environ de cassitérite. Elle diminue ensuite rapidement et, pour un échantillon contenant 15 p. 100 moles  $\text{SnO}_2$ , elle est inférieure à celle de la zircon pure.

Le diagramme d'équilibre  $\text{ZrO}_2 - \text{SnO}_2$  est donc très simple. Les seules phases présentes sont les deux solutions solides primaires.

b) **Le composé  $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$ .** — Par chauffage du coprécipité des oxydes amorphes, nous avons mis en évidence la formation d'une nouvelle phase qui apparaît dans les produits contenant de 30 à 60 p. 100 moles  $\text{SnO}_2$  et qui se forme seule dans l'échantillon correspondant à un mélange équimoléculaire des deux oxydes. Sa formule doit donc être voisine de  $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$ . Son diagramme de rayons X est tout à fait analogue à celui du composé  $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$  et peut être interprété en admettant une symétrie orthorhombique. Le volume de la maille est supérieur au volume de la maille du composé  $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$ , le rayon ionique de  $\text{Sn}^{4+}$  (0,71 kX) étant supérieur à celui de  $\text{Ti}^{4+}$  (0,68 kX). Les paramètres des deux composés sont les suivants :

|                                   | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$ . . . | 4,87     | 5,19     | 5,65 kX  |
| $\text{ZrO}_2.\text{TiO}_2$ . . . | 4,82     | 5,02     | 5,44 kX  |

Le composé  $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$  est métastable : il est détruit par chauffage à 1 100° et donne naissance aux deux oxydes  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SnO}_2$ . Il est impossible de le régénérer par des chauffages ultérieurs à 650° et 800°. D'autre part, nous n'avons jamais pu le préparer par chauffage d'un mélange équimoléculaire des oxydes cristallins.

Le composé  $\text{ZrO}_2.\text{SnO}_2$  possède donc une propriété curieuse : sa préparation à partir des oxydes cristallisés semble impossible, mais il peut être obtenu à partir d'un mélange des oxydes amorphes. C'est, à notre connaissance, le seul composé entre oxydes possédant cette propriété.

C. **Système zircon-oxyde de germanium.** Le système  $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$  n'a fait jusqu'à ce jour l'objet d'aucune étude. Durif et Bertaut (42) ont déterminé la structure cristalline du composé  $\text{ZrGeO}_4$  obtenu par chauffage d'un mélange équimoléculaire des deux oxydes pulvérulents. La structure de ce composé n'appartient ni

au type zircon  $\text{ZrSiO}_4$  ni au type  $\text{ZrTiO}_4$ . Elle est du type scheelite  $\text{CaWO}_4$ . La distance  $\text{Ge} - \text{O}$  dans le composé est la même que dans la forme rutile de l'oxyde de germanium.

Nous avons étudié par les diagrammes de rayons X et la dilatométrie les différentes phases du système et les solubilités mutuelles des deux oxydes à 1 200°, 1 000° et 800°. A 1 200° la vaporisation de l'oxyde de germanium est très faible mais elle devient notable à 1 250° : c'est pourquoi nous n'avons pas étudié le système  $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$  à des températures supérieures à 1 200° : les échantillons sont préparés par deux méthodes :

1° par chauffage des oxydes cristallisés en poudre ;

2° par précipitation à l'état amorphe à partir d'une solution aqueuse d'oxyde de germanium et de nitrate de zirconium obtenu à partir de l'oxychlorure. L'emploi de l'oxychlorure lui-même pour la coprécipitation doit être évité par suite de la vaporisation possible du tétrachlorure de germanium qui se forme en présence du chlorure d'ammonium adsorbé. L'oxyde de germanium est adsorbé quantitativement par le précipité de zircone hydraté, et nous avons vérifié après chaque précipitation son absence dans le filtrat.

a) Étude du diagramme d'équilibre entre  $\text{ZrGeO}_4$  et  $\text{GeO}_2$ . — Dans les mélanges contenant plus de 50 moles p. 100  $\text{GeO}_2$ , l'oxyde de germanium fond à 1 150° et se solidifie par trempe en conservant l'état vitreux. Le diagramme de rayons X des produits obtenus ne présente donc que les interférences du composé  $\text{ZrGeO}_4$ . Mais par chauffage à 1 000°, l'oxyde de germanium vitreux cristallise sous sa forme quartz. Il n'existe donc dans le diagramme d'équilibre aucune phase entre le composé  $\text{ZrGeO}_4$  et l'oxyde de germanium. Pour des teneurs en oxyde de germanium supérieures à 50 moles p. 100, le système  $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$  est tout à fait analogue au système  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ .

L'oxyde de germanium sous sa forme quartz ne dissout pas de zircone. De même le composé  $\text{ZrGeO}_4$  ne dissout pas l'oxyde de germanium. La courbe d'analyse dilatométrique de ce composé ne présente aucune anomalie entre 20° et 1 300°.

b) Étude du diagramme d'équilibre entre  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{ZrGeO}_4$ . Les produits obtenus après cristallisation du coprécipité des oxydes amorphes sont constitués d'une seule phase quadratique du type zircone quadratique. Le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille augmente notablement lorsque la teneur en oxyde de germanium augmente :

| $\text{GeO}_2$ . . . . . | 0     | 3 p. 100 | 5 p. 100 | 10 p. 100 |
|--------------------------|-------|----------|----------|-----------|
| $\frac{c}{a}$ . . . . .  | 1,016 | 1,019    | 1,021    | 1,023     |

Ce résultat confirme les règles que nous avons établies pour l'évolution du réseau des solutions solides quadratiques de la zirconé suivant la nature de l'élément d'addition. Le rapport  $\frac{r_{\text{Ge}}}{n}$  dans l'oxyde de germanium étant inférieur au rapport  $\frac{r_{\text{Zr}}}{n}$  dans la zirconé, le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille de la zirconé quadratique est augmenté par la dissolution de l'oxyde de germanium. Les valeurs du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille des solutions solides  $\text{ZrO}_2 - \text{GeO}_2$  sont nettement supérieures à toutes les valeurs de  $\frac{c}{a}$  déterminées pour les autres solutions quadratiques de la zirconé.

La température de transformation monoclinique-quadratique de la zirconé est notablement abaissée par dissolution de faibles quantités d'oxyde de germanium. La transformation est supprimée dans les échantillons contenant plus de 10 p. 100 moles  $\text{GeO}_2$ . L'oxyde de germanium stabilise donc la forme quadratique de la zirconé en abaissant très fortement la température de transformation monoclinique-quadratique.

| $\text{GeO}_2$ o/o | Température de transformation |                 |
|--------------------|-------------------------------|-----------------|
|                    | Chauffage                     | Refroidissement |
| 0                  | 1 100°                        | 970°            |
| 3                  | 750°-900°                     | 550°-600°       |
| 5                  | 350°-550°                     | 200°-250°       |
| 10                 | Pas de transformation         |                 |

La solubilité de l'oxyde de germanium dans la zirconé monoclinique est très faible (vraisemblablement inférieure à 3 p. 100 mol.). On n'observe, en effet, aucune variation des paramètres cristallins de la zirconé.

Après chauffage prolongé à 850° des produits contenant plus de 10 p. 100 mol.  $\text{GeO}_2$ , on observe sur le diagramme des rayons X l'apparition de nouvelles raies. Le diagramme peut alors être interprété comme celui d'une phase de type scheelite ( $\text{ZrGeO}_4$ ) dont les paramètres varient régulièrement lorsque la teneur en oxyde de germanium augmente. Il semble donc qu'il existe une solubilité très importante de la zirconé dans le composé  $\text{ZrGeO}_4$ .

En conclusion, les systèmes  $\text{ZrO}_2 - \text{MO}_2$  ( $r_{\text{M}^{4+}} < r_{\text{Zr}^{4+}}$ ) ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Si}$ ) présentent un certain nombre de caractéristiques communes :

1° Il existe dans tous ces systèmes un composé  $ZrMO_4$ . Le composé  $ZrSnO_4$  est métastable.

Les structures de ces composés appartiennent à des types différents suivant le rayon ionique du métal M :

|           |                |                   |
|-----------|----------------|-------------------|
| $ZrSiO_4$ | type zircon    | $rSi^{4+} = 0,42$ |
| $ZrGeO_4$ | type scheelite | $rGe^{4+} = 0,53$ |
| $ZrTiO_4$ | type $ZrTiO_4$ | $rTi^{4+} = 0,68$ |
| $ZrSnO_4$ | type $ZrTiO_4$ | $rSn^{4+} = 0,71$ |

2° La température de transformation monoclinique-quadratique de la zircone est fortement abaissée par dissolution de l'oxyde  $MO_2$ .

## CONCLUSIONS

1° Nous avons mis au point une méthode de préparation de composés et de solutions solides réfractaires par coprécipitation à l'état amorphe. Ce procédé a été appliqué dans notre travail à l'étude des systèmes formés par la zircone avec les autres oxydes. Mais son domaine d'application paraît extrêmement vaste. Cette méthode présente deux avantages principaux : d'une part elle permet d'accroître notablement la vitesse de formation des composés et des solutions solides réfractaires ; d'autre part, elle permet de préparer des phases métastables à la température ordinaire et d'obtenir ainsi d'importants renseignements sur l'état d'un système à haute température.

2° Nous avons étudié les modifications de la structure de la zircone quadratique provoquées par la dissolution de petites quantités d'oxydes étrangers. Suivant la nature de l'oxyde d'addition, la maille cristalline évolue soit vers une famille plus déformée (le rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la maille quadratique augmenter, soit vers une maille cubique - type fluorine). Les oxydes de cette deuxième catégorie sont des oxydes de métaux bivalents ou trivalents qui peuvent donc former avec la zircone des solutions solides cubiques.

3° Ces solutions solides cubiques à base de zircone sont des phases stables à haute température. Elles se décomposent à température moyenne suivant une réaction de type eutectoïde : les produits de la décomposition apparaissent au microscope sous forme de lamelles alternées, structure qui rappelle tout à fait celle de la perlite des aciers. La stabilité de la solution solide est déterminée essentiellement par la température eutectoïde : elle est d'autant plus grande que la température eutectoïde est plus basse. Parmi les oxydes que nous avons étudiés, la chaux, l'oxyde de manganèse et la magnésie sont ceux qui forment avec la zircone les phases les plus stables. Ces solutions solides cubiques

constituent les zircons stabilisées d'intérêt pratique. Nous avons précisé la forme de leur domaine d'homogénéité et déterminé en particulier la température eutectoïde.

4° A la suite de ces expériences nous avons pu envisager une interprétation du mécanisme de la stabilisation de la zircon. Un oxyde sera susceptible de former avec la zircon une solution solide cubique si sa dissolution dans la zircon augmente le volume disponible pour les anions dans la structure. Les oxydes stabilisants sont donc des oxydes de métaux bivalents ou trivalents dont la dissolution dans la zircon provoque la formation de lacunes dans le réseau des anions. L'électro-négativité du cation de l'oxyde d'addition joue un rôle important : les oxydes de métaux fortement électropositifs (chaux, magnésie, oxyde de manganèse) sont les meilleurs stabilisants de la zircon cubique.

5° Avec les oxydes de métaux tétravalents la zircon forme un certain nombre de composés dont nous avons précisé quelques propriétés. En particulier, nous avons mis en évidence dans le système zircon-cassitérite le composé métastable  $ZrO_2 \cdot SnO_2$  qu'il est impossible de préparer à partir des oxydes cristallisés. D'autre part, nous avons montré que la dissolution dans la zircon des bioxydes de titane, d'étain et de germanium abaissait notablement la température de transformation quadratique-monoclinique de la zircon.

En résumé, nous avons pu, grâce à la mise au point d'une méthode de préparation simple et rigoureuse, apporter une contribution à l'étude de différents systèmes formés par la zircon avec les autres oxydes. Nous avons, en particulier, déterminé les propriétés et les conditions de formation des zircons stabilisées qui sont des matériaux réfractaires importants.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique,  
15, rue Georges-Urbain, Vitry/Seine).

#### BIBLIOGRAPHIE

1. A. DIETZEL et H. TOBER. — *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1953, **30**, 47-61, 71-82.
2. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 431.
3. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *XVI<sup>e</sup> Congrès International de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, p. 647.
4. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 83.
5. VAN ARKEL. — *Physica*, 1924, **4**, 286.
6. O. RUFF et F. EBERT. — *Z. Anorg. Chem.*, 1929, **180**, 19.
7. F. TROMBE, M. FOEX et J. WYART. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 172.
8. J. STÖCKER, R. COLLONGUES et M. MOSER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1698.
9. R. COLLONGUES, J. STÖCKER et M. MOSER. — *Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 1957, p. 23.

10. K. YARDLEY. — *Min. Mag.*, 1926, **21**, 168.
11. G. L. CLARK et D. H. REYNOLDS. — *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 711.
12. A. CHARLESBY. — *Acta Met.*, 1953, **1**, 340.
13. M. WITTELS et F. SHERRILL. — *J. Appl. Physics*, 1956, **27**, 643.
14. M. V. STACKFELBERG et E. ROTTENBACH. — *Z. Krist.*, 1940, **102**, 173 et 202.
15. W. M. COHN et S. TOLKSDORF. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, B **8**, 331.
16. P. DUWEZ et F. ODELL. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1950, **33**, 274.
17. W. A. FISCHER et A. HOFFMANN. — *Arch. Eisenhüttenwes.*, 1957, **23**, 739.
18. J. STÖCKER et R. COLLONGUES. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 695.
19. J. STÖCKER, R. COLLONGUES et M. MOSER. — *Silicates industriels*, 1958, **23**, 67.
20. R. COLLONGUES et J. STÖCKER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 3641.
21. J. GREEN. — *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1953, **64**, 1001.
22. I. NARAY-SZABO. — *Muegyetemi Közlemenyek*, 1947, **1**, 30.
23. P. DUWEZ, F. ODELL et F. H. BROWN. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1952, **35**, 107.
24. C. HERMANN, O. LOHRMANN et H. PHILIPP. — *Strukturber.*, 1937, **2**, 58.
25. R. S. ROTH. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1956, **56**, 17.
26. J. CASEY, L. KATZ et W. ORR. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2187.
27. J. STÖCKER, M. MOSER et R. COLLONGUES. — *Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 1957, p. 39.
28. F. EBERT et E. COHN. — *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1933, **243**, 321.
29. F. TROMBE et M. FOEX. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1783.
30. L. PAULING. — *The nature of the chemical bond*, Oxford University Press, London, 2<sup>e</sup> édition, 1948.
31. W. GORDY et J. THOMAS. — *J. Chem. Physics*, 1956, **24**, 439.
32. W. A. LAMBERTSON et M. H. MUELLER. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1953, **36**, 365.
33. P. DUWEZ et E. LOH. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1957, **40**, 321.
34. F. HUND. — *Z. Physik Chem. Abt.*, 1953, A **199**, 142.
35. F. HUND. — *Z. Elektrochem.*, 1951, **55**, 363.
36. C. SCHUSTERIUS et N. PADUROW. — *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1953, **30**, 235.
37. A. AVGUSTINIK et N. ANTSELEWICH. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1953, **27**, 973; *Chem. Abstr.*, 1954, **48**, 15 c.
38. R. WALLAËYS et G. CHAUDRON. — *Colloque National sur la Chimie des Hautes Températures*, Paris, 1954.
39. F. H. BROWN et P. DUWEZ. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, **37**, 129.
40. L. W. COUGHANOUR, R. S. ROTH et V. A. DE PROSSE. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1954, **52**, 37.
41. R. S. ROTH et L. W. COUGHANOUR. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1955, **55**, 209.
42. F. BERTAUT et A. DURIEF. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 2173.

# DEUXIÈME THÈSE

---

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les altérations de structure du graphite  
soumis à une irradiation par les neutrons.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 juin 1960.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

JEAN SARRAILH.





